Über Zeitreaktionen bei Kolloiden

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Walter Strube

aus Halle a. d. Saale

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

1914

Halle a. d. Saale

Referent: Prof. Dr. Vorländer

Dem Andenken meines Vaters.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546024_0017

Veröffentlicht:
Zeitschrift für Naturwissenschaften 1913/14, Band 85, S. 127.

Über Zeitreaktionen bei Kolloiden.

Von

Walter Strube, Halle a. d. S.

Inhalt.

Seite

Einleitung 2
Versuche über Zeitreaktionen des kolloiden Arsentrisulfids 3
Herstellung der Kolloidlösung 4
Versuche über die Beständigkeit der kolloiden Arsentrisulfidlösung 5
Versuche über die Messung der Zeitreaktion zwischen koll. Schwefelarsen und Alkali 5
a) Durch Säurezusatz 6
b) Durch Schwermetallsalze in saurer Lösung 6
c) Durch Oxydationsmittel 7
Versuche über die Bildung von koll. Arsentrisulfid aus Schwefelwasserstoff und arseniger Säure 10
Versuche über Zeitreaktionen der Kohlensäure und ihrer Salze 13
Einwirkung von Kohlendioxyd
a) auf Kalkwasser 15
b) auf Barytwasser 22
c) auf Strontianwasser 28
d) auf Alkalihydroxyd und -karbonat 30
Prüfung anderer Neutralisationsvorgänge auf Zeitreaktionen . 36
Untersuchungen über das Vorhandensein einer Zeithydration des Kohlendioxyds in wässeriger Lösung 37
a) Chemische Methoden 38
b) Physikalisch-chemische Methoden 39
Untersuchungen über Zeitreaktionen zwischen Alkalikarbonat und solchen neutralen Metallchloriden, welche unlösliche Karbonate bilden 42
a) Soda und Erdalkalichlorid 43
b) Soda und andere Chloride 49
c) Ersetzbarkeit der Soda durch andere basische Substanzen 51

Seite

d) Versuche über die Entfernbarkeit von Kohlendioxyd aus Reaktionsmischungen von Soda und Erdalkalichlorid 53

Untersuchungen über die Zeitreaktionen bei der Zersetzung des Berlinerblaus durch Alkali- und Erdalkalihydroxyd . . . 55

Über den Einfluß von Neutralsalz auf die Reaktion

a) zwischen Berlinerblau und Natronlauge 56

b) zwischen Berlinerblau und Erdalkalihydroxyd . . . 61

Schluß: Mitteilung über Versuche zur quantitativen Verfolgung der Zerlegung des Berlinerblaus 65

Einleitung.

Zeitreaktionen bei chemischen Umsetzungen im Gebiete der anorganischen Chemie gehören nicht zu den häufigen Erscheinungen, da die anorganischen Umsetzungen meist Ionenreaktionen sind, welche momentan oder nur in sehr kurzer Zeit verlaufen. Öfter sind Zeitreaktionen bei Oxydations- und Reduktionsvorgängen beobachtet worden.

Nach der heute geltenden Anschauung vollziehen sich diese und ähnliche Reaktionen in homogenen Lösungen; aber bereits vor 50 Jahren hat Th. Graham darauf hingewiesen, daß besonders in inhomogenen Systemen die Möglichkeit für das Auftreten von Zeitreaktionen gegeben ist.

Für die Pseudolösungen kolloider Stoffe darf die Inhomogenität ohne weiteres als bewiesen gelten. Während aber in den letzten Jahren über die Geschwindigkeit der Bildung, Koagulation, Adsorption, Fermentwirkung usw. der Kolloide eine große Anzahl von Arbeiten erschienen sind, ergab eine Prüfung der einschlägigen Literatur, daß der Reaktionsverlauf bei eigentlichen chemischen Umsetzungen der Kolloide nur selten Gegenstand der Untersuchungen gewesen ist.

Erst in neuester Zeit hat Herr Professor Dr. Vorländer dieses Gebiet einer systematischen Durchforschung unterzogen und dabei eine Reihe bisher unbekannter Erscheinungen festgestellt. Auf seine Anregung hin habe ich im hiesigen chemischen Institut die vorliegenden Untersuchungen ausgeführt.

Im einzelnen erstrecken sich meine Versuche auf zwei anerkannte Kolloide, das Arsentrisulfid und das Berlinerblau, daneben aber habe ich auf dem Gebiete der Kohlensäure und ihrer

Salze Zeitreaktionen gefunden und untersucht, bei denen der Anteil der Inhomogenität des Reaktionssystems noch einer besonderen Erforschung bedarf.

Versuche über Zeitreaktionen des kolloiden Arsentrisulfids.

Da das kolloide Arsentrisulfid die Vorzüge einer leichten Darstellbarkeit und einer trotz seines irreversiblen Charakters recht bedeutenden Beständigkeit in sich vereinigt, ist es verständlich, daß eine große Anzahl kolloidchemischer Untersuchungen über diesen Körper vorliegt. Sie behandeln teils die geeignetsten Methoden der Darstellung des kolloiden Schwefelarsens[1]), teils geben sie Aufschluß über seine physikalischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften.[2])

Verhältnismäßig wenig Material liegt dagegen über die eigentlichen chemischen Reaktionen des Kolloids vor, zum Teil wohl aus dem Grunde, weil die Forscher keine Abweichungen im Verhalten des flockigen, durch Fällung gewonnenen von dem des gelösten bzw. suspensoiden Arsentrisulfids erwarteten. Zu erwähnen ist hier eine Arbeit von Dumanski[3]), in welcher er die Einwirkung von Jod auf das Kolloid beschreibt.

Über Hydrolyse des Arsentrisulfids in rein wässeriger Pseudolösung findet sich eine Angabe bei H. Schulz[1]), über die Oxydation durch den Luftsauerstoff bei Freundlich.[4]) Beide Angaben konnte ich durch eigene Beobachtungen ergänzen.

Über Zeitreaktionen bei der Einwirkung von Alkalien auf kolloides Schwefelarsen habe ich in der mir zur Verfügung stehenden Literatur keine Mitteilungen finden können, so daß die Beobachtung Vorländers[5]) über die langsame Zerlegung durch Alkalien die erste ihrer Art sein dürfte.

Arsentrisulfid + Alkalihydroxyd = Alkaliarsenit + Alkalisulfarsenit.

---

[1]) H. Schulz, J. f. prakt. Chem. II, 25, S. 435 (1882).

[2]) Linder u. Picton, Journ. chem. Soc. 61, 127 (1892). — Billitzer, Phys. Chem. 51, 140 (1905).

[3]) Koll.-Zeitschr. IX, 262 (1912).

[4]) Zeitschr. f. Phys. Chem. 44, 5133 (1903).

[5]) Vorländer u. Häberle, Ber. 46, 1612 (1913).

Herstellung der Kolloidlösung.

Als Ausgangsmaterial diente glasiger Arsenik, der zunächst durch Sublimation gereinigt wurde. Das erste Sublimat blieb als Träger etwaiger Verunreinigungen unbenutzt, der Rest wurde gründlich mit kaltem Wasser gewaschen, um etwa gebildetes Arsenpentoxyd zu entfernen und bei 105° getrocknet. Aus diesem gereinigten Material wurde eine Lösung in heißem Wasser hergestellt, die als $\frac{n}{10}$-Stammlösung für die weiteren Versuche diente.

Beim Einleiten von reinem Schwefelwasserstoff in diese Lösung entsteht übereinstimmend mit den Angaben von H. Schulz[1]) sofort eine Gelbfärbung, die rasch an Intensität zunimmt, aber ohne daß, von Spuren abgesehen, eine Ausflockung eintritt. Daß hierbei nicht der überschüssige Schwefelwasserstoff eine peptisierende Wirkung ausübt, haben schon H. Schulz und Küster und Dahmer[2]) dargetan, denen es gelungen ist, das System vermittelst Durchblasens von Wasserstoff vom Schwefelwasserstoffüberschuß zu befreien.

Dementsprechend wurde auch bei meinen Versuchen die Lösung nach der Sättigung mit Schwefelwasserstoff etwa 24 Stunden lang mit sorgfältig gewaschenem Wasserstoff oder Stickstoff behandelt, bis sich in den Abgasen Schwefelwasserstoff weder durch den Geruch noch durch Bleipapier nachweisen ließ.

Zu bemerken ist hier allerdings, daß Linder und Picton[3]) angeben, es sei nicht möglich, den Schwefelwasserstoff vollständig zu entfernen, was man einerseits mit einer Hydrolyse des Arsentrisulfids, andererseits mit einer Adsorption des Gases an das Kolloid zu erklären versucht hat. Wie ich aber aus dem später zu beschreibenden Verhalten gegen Jodlösung schließen zu dürfen glaube, war unsere Lösung sowohl frei von Hydrolyseprodukten wie von adsorbiertem Schwefelwasserstoff.

Das auf vorbeschriebene Weise dargestellte Arsentrisulfidsol

---

[1]) a. a. O. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 33, 105.
[3]) a. a. O.

erwies sich als äußerst haltbar: nach mehr als fünfmonatigem Stehen im fest verschlossenen Gefäß war keine Änderung des Zustandes erkennbar. Die Flüssigkeit ist in der Aufsicht hellgelb trübe, in der Durchsicht klar und von oranger Farbe.

Diese kolloide Lösung wird durch Zusatz eines Überschusses von Alkali in einer Zeitreaktion entfärbt, d. h. in Schwefelalkali und Arsenit gespalten, und Aufgabe meiner Untersuchungen war es, einen Weg ausfindig zu machen, der einen quantitativen Verfolg dieser Zeitreaktion während ihres Ablaufs gestattet.

Versuche über die Beständigkeit der kolloiden Arsentrisulfidlösung.

Für die Aufstellung eines Verfahrens zur Messung des Anteils an kolloidem Schwefelarsen, der sich bis zu einem bestimmten Punkte des Reaktionsverlaufs umgesetzt hat, schien es mir zunächst von Wert, über die Beständigkeit des Kolloids Klarheit zu gewinnen. Daher untersuchte ich qualitativ den Einfluß des Luftsauerstoffs und konnte hier die Angaben Freundlichs[1]) bestätigen. Besonders rasch vollzieht sich die Oxydation im Sonnenlicht, so daß unter Umständen die kolloide Arsentrisulfidlösung in weniger als 12 Stunden in eine arsenigsäurehaltige Schwefelmilch verwandelt wird. Bei vollkommenem Luftabschluß dagegen ist die Lösung durchaus sonnenlichtbeständig. Da die von mir vorgenommenen Untersuchungen jedesmal nur einige Minuten dauerten und im Schatten vorgenommen wurden, glaube ich diesen Faktor vernachlässigen zu dürfen.

Versuche über die Messung der Zeitreaktion zwischen kolloidem Schwefelarsen und Alkali.

Grundbedingung für die quantitative Messung der im Ablauf befindlichen Zeitreaktion ist, daß es gelingt, in dem gewünschten Zeitpunkte die Umsetzung zum Stillstand zu bringen, um dann das Mengenverhältnis des umgesetzten und des unveränderten Anteils bestimmen zu können.

[1]) a. a. O.

a) Durch Säurezusatz.

Als der einfachste Weg zur Erreichung dieses Zieles erschien, im gewünschten Augenblicke durch einen Säurezusatz das noch nicht verbrauchte Alkali zu neutralisieren, wobei durch Verwendung einer Mineralsäure gleichzeitig das Sol in den Gelzustand übergeführt und so gut filtrierbar gemacht würde. In dem Filtrat würde sich dann nach dem Wegkochen des Schwefelwasserstoffs die arsenige Säure durch Titration mit Jod leicht bestimmen lassen. Leider zeigte sich aber, daß durch einen Säurezusatz die Reaktion zwischen Arsentrisulfid und Alkali rückgängig gemacht wird, wie sich an solchen Systemen erwies, deren Umsetzung bereits vollständig geworden war. Auf Zugabe von Säure trat in der farblosen Flüssigkeit sofort die intensiv gelbe Farbe des Arsentrisulfids auf, gleichgültig ob starke oder schwache Säuren angewandt wurden. Der einzige Unterschied bestand darin, daß mit starken Säuren alsbald, mit schwachen Säuren allmählich Koagulation eintrat.

Da also dieser Versuch erfolglos geblieben war, ergab sich als weitere Möglichkeit, zugleich mit der die Reaktion hemmenden Säure dem System einen Körper zuzuführen, mit dem die Reaktionsprodukte sich in einer Weise umsetzen konnten, die ihre Wiedervereinigung zu Schwefelarsen ausschloß, wobei aber natürlich Voraussetzung ist, daß das unzerlegte Schwefelarsen nicht mit dem zugesetzten Stoffe reagiert. Diese Möglichkeit schien geboten zu sein:

b) durch Schwermetallsalze in saurer Lösung.

Es kommen hier diejenigen Schwermetalle in Frage, die auch in saurer Lösung imstande sind, mit dem durch die Zeitreaktion entstandenen Schwefelwasserstoff unlösliche Sulfide zu bilden und ihn so aus dem System zu entfernen. Nach Abfiltrieren des Gemenges aus koaguliertem Schwermetall- und Arsensulfid wäre die verbleibende arsenige Säure der Jodtitration zugänglich gewesen.

Versuche in dieser Richtung wurden angestellt mit Kupfersulfat, Blei- und Silbernitrat, nachdem zuvor qualitative Proben ergeben hatten, daß keines dieser Salze mit Schwefel-

wasserstoffwasser zeitlich reagiert, gleichgültig, welcher Bestandteil im Überschuß ist. Es wurde hierbei mit der Verdünnung bis an die Grenze der Sichtbarkeit der Sulfidfärbung gegangen, die etwa bei einer Verdünnung von drei Tropfen $\frac{n}{10}$-Salzlösung in 300 ccm Wasser liegt.

Wurden nun aber Lösungen dieser Salze, mit der zugehörigen Säure schwach angesäuert, mit dem kolloiden Schwefelarsen zusammengebracht, so trat wohl alsbald Koagulation ein, indes ließ schon die schwarze Farbe des Niederschlags erkennen, daß eine Metallsulfidbildung stattgefunden hatte.

Quantitativ wurde dieser Vorgang beim Silbernitrat untersucht, wobei sich ergab, daß von 0,0962 g vorhandenem Schwefel 0,0082 g = 8,52 % an das Silber gegangen war.

Im Filtrat fand sich eine entsprechende Menge arseniger Säure, wie sich durch Titration mit Jod feststellen ließ.

Wurde kolloide Arsentrisulfidlösung mit neutraler Silbernitratlösung zusammengebracht, so entstand ein schwarzes Sol, aus dem auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure ein schwarzer, gut filtrierbarer Niederschlag von Schwefelsilber ausflockte, der sich nach gründlichem Auswaschen der Marsh-Probe gegenüber als frei von Arsen erwies. In diesem Falle war also die Umsetzung vollständig, dementsprechend wurden auch 97,5 % des angewandten Arsens im Filtrat wiedergefunden.

Die Metallsulfidbildung trat auch dann noch ein, wenn das kolloide Schwefelarsen zunächst durch die Säure ausgeflockt und nun mit dem Metallsalz versetzt wurde. Der vorher rein gelbe Niederschlag nahm fast augenblicklich eine schwarze Farbe an.

Da auch dieser Weg zu einer quantitativen Verfolgung der Zeitreaktion sich als ungangbar erwiesen hatte, wurde weiterhin versucht,

c) durch Oxydationsmittel

die Produkte der Zerlegung des Arsentrisulfids in der angegebenen Weise zu verändern.

Auch hier handelte es sich, wie bei der vorigen Methode, zunächst darum, festzustellen, wie sich das unveränderte

Kolloid den zuzusetzenden Reagentien gegenüber verhält, und in diesem Sinne führte ich meine Vorversuche aus.

Untersucht habe ich als Oxydationsmittel zunächst Jod- und Permanganatlösung, die in ihrem Verhalten gegen kolloides Schwefelarsen eine ziemliche Übereinstimmung aufwiesen. Über den Einfluß des Jods hat, wie bereits erwähnt, Dumanski[1]) berichtet, daß das Arsentrisulfid in neutraler Lösung durch Jod nicht koaguliert, wohl aber oxydiert wird.[2]) Dasselbe Resultat ergaben meine Versuche, und ebenso wirkte die von mir angewandte $\frac{n}{10}$-Permanganatlösung. Die Zerlegung des Arsentrisulfids erfolgte zwar in einer deutlichen Zeitreaktion, besonders, wenn das Oxydationsmittel in saurer Lösung zugesetzt wurde, aber deren Geschwindigkeit ist selbst bei sehr geringer Konzentration viel zu groß, als daß es gelänge, etwa durch rasches Abfiltrieren des durch die gleichzeitig zugegebene Säure entstandenen Niederschlages ihren Einfluß auszuschalten.

Bei der Jodlösung kommt noch hinzu, daß sie nicht nur, wie Dumanski berichtet, nicht koagulierend wirkt, sondern geradezu einen peptisierenden Einfluß ausübt. An Stelle des sonst durch Säuren erhaltenen grobflockigen Niederschlags erhält man bei Gegenwart von Jod nur eine schlecht filtrierbare Trübe, obwohl bei diesen Versuchen auf Stärkelösung als Indikator verzichtet wurde, um nicht etwa ein Schutzkolloid in das System zu bringen.

Auch der Versuch wurde gemacht, durch eine möglichst energische Koagulation das Arsentrisulfid vor der Einwirkung der Oxydationsmittel zu schützen. Es wurde zu diesem Zwecke eine starke Alaunlösung neben der Säure angewandt, da ja bekanntlich die kolloidfällende Kraft eines Salzes mit der Valenzzahl des Kations zunimmt. Indessen wurde auch auf diesem Wege kein Erfolg erzielt: die Versuchsresultate wiesen keine Änderung gegen die mit reiner Säure gewonnenen auf.

---

[1]) a. a. O.

[2]) Vgl. hierzu auch: Mohr-Classen, Titriermethoden (1886) S. 377.

Wurden die Oxydationsmittel erst nach der Säurekoagulation hinzugefügt, so war die Einwirkung zwar bedeutend verlangsamt, aber immer noch deutlich zu erkennen, wogegen das Filtrat von dem Arsensulfidniederschlage keine reduzierende Kraft mehr besaß.

Wenn also z. B. kolloide Arsentrisulfidlösung in einem Reagensglas durch Säure koaguliert wurde, so ließ sich die überstehende Flüssigkeit durch einen Tropfen Permanganat- oder Jodlösung für Stunden anfärben, wogegen sich am Boden des Gefäßes in der Umgebung des Niederschlags eine farblose Zone entwickelte. Durch anhaltendes Schütteln gelang es, eine völlige Entfärbung der Flüssigkeit herbeizuführen, woraus erhellt, daß auch das koagulierte Schwefelarsen imstande ist, die Gesamtmenge des Oxydationsmittels aufzubrauchen.

Die Tatsache, daß das klare Filtrat von dem koagulierten Arsentrisulfid mit Oxydationsmitteln nicht reagiert, scheint mir darauf hinzudeuten, daß zum mindesten in schwach saurer Lösung eine Hydrolyse des Arsentrisulfids in Schwefelwasserstoff und arsenige Säure nicht stattfindet[1]), da, wie Kontrollversuche erwiesen, beide sowohl mit Jod als auch mit Permanganat momentan reagieren.

Ein weiteres von mir untersuchtes Oxydationsmittel, Ferrialaun, zeigte zwar vollkommen andere Eigenschaften als die beiden vorerwähnten, erwies sich aber als nicht weniger unbrauchbar. Beim Zusammenbringen einer angesäuerten Eisenammoniakalaunlösung mit dem Sulfidsol trat augenblicklich eine vollständige Koagulation ein; der Niederschlag war sehr gut filtrierbar, und im Filtrat ließ sich durch Permanganat kein Ferroeisen nachweisen. Das Kolloid war also nicht von dem Ferrieisen angegriffen worden.

Dieser günstige Umstand wurde leider dadurch kompensiert, daß andererseits auch freier Schwefelwasserstoff nur langsam mit dem Ferrisalz reagierte.

Zersetzt man nämlich kolloides Arsentrisulfid vollständig durch Alkali und gibt saure Eisenalaunlösung hinzu, so findet

---

[1]) Vgl. hierzu H. Schulz, a. a. O.

Rückbildung des Sulfides statt, der Schwefelwasserstoff hat also rascher mit dem Arsen als mit dem Ferrieisen reagiert.

Aus den angeführten Versuchen geht hervor, daß es mir nicht gelungen ist, einen Weg zur quantitativen Verfolgung der Umsetzung von kolloidem Arsentrisulfid mit Alkalien zu finden, da es bislang noch an einem Körper fehlt, der die Eigenschaften der leichten Reaktionsfähigkeit mit den Zerlegungsprodukten und der Unempfindlichkeit gegen unzersetztes Arsentrisulfid in sich vereinigt.

Das kolorimetrische Verfahren ist nicht brauchbar, weil die Intensität der Gelbfärbung einer kolloiden Arsentrisulfidlösung sich nicht proportional der Konzentration ändert.

Versuche über die Bildung von kolloidem Arsentrisulfid aus Schwefelwasserstoff und arseniger Säure.

Während das oben beschriebene Verhalten des koagulierten Schwefelarsens gegen Jodlösung eine Hydrolyse unter den dortigen Versuchsbedingungen als ausgeschlossen erscheinen läßt, falls man nicht etwa annehmen will, daß die Produkte dieses Vorgangs sofort von dem Gel adsorbiert werden, möchte ich jetzt über Beobachtungen berichten, die ich bei der Bildung des Kolloids machte. Bei ihnen ist doch vielleicht eine Hydrolyse als Ursache anzusehen, und auch hier spielen Zeitreaktionen eine Rolle.

Wie schon bei der Herstellung der kolloiden Arsentrisulfidlösung angegeben wurde, tritt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in wässerige arsenige Säure momentan Gelbfärbung auf. Ein wesentlich anderes Bild erhält man jedoch, wenn man in sehr verdünnten Lösungen Schwefelwasserstoff auf einen Überschuß von arseniger Säure einwirken läßt.

5 ccm $\frac{n}{10}$-Arsenigsäurelösung und 10 ccm $\frac{n}{100}$-Schwefelwasserstoffwasser ergeben in 300 ccm Wasser eine farblose Flüssigkeit, die sich nach etwa 10 Sekunden plötzlich gelb färbt. Wiederholt man den Versuch mit 400 ccm Wasser, so bleibt die Lösung im dunkeln bis zu vier Tagen farblos, wenn man das angewandte Wasser durch sorgfältiges Auskochen von

Kohlendioxyd und Luft befreit hat und das Reaktionsgefäß gut verschlossen hält.

Versetzt man diese farblose Flüssigkeit mit Säuren, so tritt nach einiger Zeit plötzlich Gelbfärbung auf, und zwar nimmt die Zeit bis zum Eintritt der Reaktion mit wachsender Säuremenge kontinuierlich ab. Gleichgültig ist es dabei, ob man die koagulierenden Mineralsäuren oder die nicht koagulierende Essigsäure und Weinsäure anwendet. Auch Kohlensäure ist imstande, die Gelbfärbung hervorzurufen, dagegen vermögen Natriumchlorid und -acetat dieses nicht, ja, starke Acetatlösungen verzögern den Eintritt der Reaktion sogar merklich, wobei freilich zu beachten ist, daß dieses Salz stets schwach alkalisch reagiert und so möglicherweise selbst an der Reaktion teilnimmt. Essigsauer gemachte Natriumacetatlösung glich in ihrem Verhalten vollständig den Mineralsäuren, d. h. führte sowohl Gelbfärbung als auch Koagulation herbei, und zwar trat erstere hierbei sehr viel rascher auf als bei Verwendung der gleichen Menge reiner Essigsäurelösung.

Die Impfung des doch offensichtlich instabilen farblosen Systems H_2S — As_2O_3 — H_2O mit einem Tropfen kolloider Arsentrisulfidlösung vermochte nicht die Reaktion herbeizuführen.

Zur weiteren Aufklärung dieses eigentümlichen Verhaltens von Schwefelwasserstoff und Arsentrioxyd in stark verdünnter wässeriger Lösung wurden eine Reihe von analytischen Versuchen unternommen, die vornehmlich den Zweck hatten, über die Bindung des Schwefelwasserstoffs in diesem System Aufschluß zu geben.

5 ccm $\frac{n}{10}$-Arsenigsäurelösung und 8 ccm $\frac{n}{100}$-Schwefelwasserstoffwasser in 400 ccm Wasser wurden 24 Stunden lang mit Wasserstoff durchblasen, der zuvor Waschflaschen mit alkalischer Permanganatlösung und mit Wasser passiert hatte. Das entweichende Gas wurde durch ein Absorptionskugelrohr und eine Volhard-Vorlage geleitet, in denen sich eingestellte $\frac{n}{10}$-Silbernitratlösung zur Bindung des etwa austretenden

Schwefelwasserstoffs befand. Nach Beendigung des Durchblasens und nach Ausflockung des Schwefelsilbers mit verdünnter Salpetersäure wurde das überschüssige Silbernitrat mit Rhodan zurücktitriert, und hierbei ergab sich, daß 11 % des Schwefelwasserstoffs aus dem System entfernt worden waren.

Zur Kontrolle wurde derselbe Versuch unter Weglassung der arsenigen Säure wiederholt, und hierbei wurde nach 24stündigem Durchblasen der gesamte Schwefelwasserstoff am Silber wieder gefunden.

Durchleiten von Stickstoff an Stelle des Wasserstoffs ergab in beiden Fällen dasselbe Resultat.

Wurde die Verdünnung der farblosen H_2S-As_2O_3-Lösung weiter getrieben, so zeigte sich, daß man bei gleichbleibender Arsenmenge auch die Menge des Schwefelwasserstoffs nicht vergrößern darf, wenn nicht Gelbfärbung eintreten soll. Trotzdem aber scheint die Gesamtkonzentration Einfluß auf das System zu haben, denn bei Anwendung der oben genannten Mengen von arseniger Säure und Schwefelwasserstoff in 1000 ccm Wasser gelang es, binnen 24 Stunden 95 % des Schwefelwasserstoffs auszutreiben.

Daß übrigens durch die Entfernung eines Teiles des Schwefelwasserstoffs der Grundcharakter des farblosen Systems nicht geändert wird, ergab sich daraus, daß die Lösung sich nach dem Durchblasen in ganz normaler Weise auf Säurezusatz gelb färbte.

Die Deutung des gekennzeichneten Verhaltens von Schwefelwasserstoff gegen arsenige Säure bei Gegenwart größerer Wassermengen dürfte einige Schwierigkeiten bereiten. Eine vollständige Hydrolyse des echten Arsentrisulfids oder, was dasselbe bedeutet, ein Nebeneinanderbestehen von Schwefelwasserstoff und arseniger Säure in wässeriger Lösung, erscheint mir aus dem Grunde wenig wahrscheinlich, weil sich ja mit Leichtigkeit neutrale Lösungen des kolloiden Arsentrisulfids von derselben Konzentration wie das farblose System herstellen lassen. Diese sind aber noch sehr intensiv gelb gefärbt, während sich doch im Falle einer Hydrolyse nun Entfärbung zeigen müßte.

Es bleibt also wohl nur die Annahme eines farblosen unbeständigen Zwischenproduktes übrig, in dem wir vielleicht die bisher noch nicht in freiem Zustande bekannte thio-arsenige Säure zu erblicken haben. Diese könnte nun zu einem gewissen Teile hydrolytisch gespalten sein, was sich in der Entfernbarkeit des Schwefelwasserstoffs äußert. Sobald aber die Säurekonzentration in dem farblosen System einen bestimmten Grad überschreitet, geht die thioarsenige Säure unter Wasserabspaltung in die stabile Form des kolloiden Arsentrisulfids über, ein Vorgang, der imstande ist für die auftretenden Zeitreaktionen eine einigermaßen befriedigende Erklärung abzugeben.

Zur Vervollständigung meiner Angaben über das Verhalten der Arsenverbindungen möchte ich noch hinzufügen, daß ich auch die Reaktion zwischen arseniger Säure und Alkalien auf zeitlichen Verlauf geprüft habe. Ich benutzte hierbei zwei verschiedene $\frac{n}{10}$-Lösungen, von denen die eine etwa sechs Monate alt, die andere ganz frisch bereitet war. Beide entfärbten mit Phenolphtalein versetzte Natronlauge bis an die Grenze der Sichtbarkeit momentan, so daß weder eine Zeitneutralisation, noch etwa eine Zeithydration des Arsentrioxyds (während des Aufbewahrens der Lösung) festzustellen war.

Versuche über Zeitreaktionen der Kohlensäure und ihrer Salze.

Bei den im vorigen Abschnitt behandelten Untersuchungen über das Verhalten des kolloiden Arsentrisulfids ergab sich, daß Zeitreaktionen auftreten beim Übergang des kolloidgelösten Säureanhydrids As_2S_3 in die in wahrer Lösung befindliche Hydratverbindung, die thioarsenige Säure, bzw. deren Salze.

Ganz ähnliche Erscheinungen hat auch Kohlrausch[1]) beobachtet, der die Einwirkung von Alkali auf kolloide Kieselsäure auf dem Wege der Leitfähigkeitsmessung untersucht und hierbei ebenfalls eine Zeitreaktion gefunden hat.

Diese Resultate veranlaßten mich, auch bei andern Säureanhydriden nach Zeitreaktionen zu forschen, und daher habe

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 783 (1893).

ich Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd und Stickstofftrioxyd in meine Untersuchungen einbezogen, obwohl bei diesen Stoffen über einen Kolloidzustand bisher nichts bekannt war. Vorgreifend möchte ich bemerken, daß auch mir ein solcher Nachweis mit Hilfe des Ultramikroskops nicht gelungen ist:

Durch mehrfache Destillation in Geräten aus Jenaer Glas wurde Wasser so weit gereinigt, daß es sich im Ultramikroskop als fast völlig optisch leer erwies und im besonderen den Tyndall-Effekt nicht zeigte. Wurde dieses Wasser nun mit Kohlendioxyd angereichert und von neuem der Beobachtung unterzogen, so war keinerlei Änderung des ultramikroskopischen Bildes zu verzeichnen.

Trotz diesen negativen Befundes zeigt aber die wässerige Kohlendioxydlösung alkalischen Reagentien gegenüber ein Verhalten, das sich einigermaßen dem einer kolloiden Arsentrisulfidlösung nähert und so zu weitergehenden Untersuchungen anregt.

Auch ein praktisches Interesse scheint mir die Klärung dieser Fragen zu besitzen, denn die Bestimmung von freier oder gebundener Kohlensäure auf titrimetrischem Wege ist ja eine in der wissenschaftlichen, besonders aber in der technischen und physiologischen Chemie sehr häufige Aufgabe. Oft wird dabei wohl schon früher die Beobachtung gemacht worden sein, daß die Analysenresultate je nach der Schnelligkeit des Arbeitens verschiedene Werte zeigten. Vom Standpunkt des reinen Praktikers half man sich in diesem Falle durch die Vorschrift, bei der Titration ein gewisses Zeitminimum innezuhalten, ohne daß es nötig erschienen wäre, den beobachteten Verzögerungen der Reaktion wissenschaftlich auf den Grund zu gehen. Erst in neuerer Zeit ist dies durch Mac Bain[1]) und im Anschluß daran durch Thiel[2]) geschehen, während sich die älteren Angaben von Warder[3]) und von Küster[4])

[1]) Journ. of Chem. Soc. 101, 814 (1912).

[2]) Sitzungsber. d. Ges. z. Förd. d. ges. Naturw. Marburg, Sitzung vom 13. November 1912.

[3]) Am. Chem. Journ. 3, 1.

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 13, 143 (1897).

mehr im Rahmen der oben angedeuteten Nützlichkeitsfrage halten.

Leider wurden mir die Veröffentlichungen von Mac Bain und Thiel infolge besonderer Publikationsverhältnisse erst bekannt, als ich schon einen Teil meiner Untersuchungen beendet hatte. Die Versuche des Letztgenannten laufen den meinen teilweise parallel, doch glaube ich, den von uns beiden gemachten Beobachtungen eine abweichende Deutung geben zu müssen, wie ich an der betreffenden Stelle zeigen werde.

Wenn man bei dem bekannten Vorlesungsversuch Kohlendioxyd in Kalkwasser einleitet, so kann man häufig beobachten, daß die Trübung der Flüssigkeit keineswegs mit dem Beginn der Kohlendioxydzufuhr einsetzt. Man erklärt dieses anfängliche Klarbleiben wohl mit der intermediären Bildung von löslichen basischen Karbonaten, doch ist dem entgegenzuhalten, daß gerade die basischen Karbonate von Metallen, die unlösliche normale Karbonate bilden, ebenfalls eine außerordentlich geringe Löslichkeit besitzen. Annehmbarer erscheint die Erklärung, daß das gebildete Calciumkarbonat in der Flüssigkeit zunächst als Sol auftritt, das erst durch seine Koagulation und den anschließenden Übergang in die kristalline Form dem Auge sichtbar wird.

Daß wir es jedoch in Wirklichkeit mit einer ausgesprochenen Zeitreaktion zwischen dem in Wasser gelösten Kohlendioxyd und Calciumhydroxyd zu tun haben, wird deutlich, sobald man Kalkwasser und mit Kohlendioxyd angereichertes Wasser zusammenbringt und dem System einen geeigneten Indikator, z. B. Phenolphtalein, zusetzt.

Versuche über die Einwirkung von Kohlendioxyd auf Kalkwasser.

Das bei meinen Versuchen gebrauchte Kalkwasser wurde aus vollständig weißem gebranntem Marmor hergestellt, das Kohlendioxyd wurde einem Kippschen Apparat oder einer Bombe entnommen, in mehreren Waschflaschen mit Wasser gewaschen und dann vermittelst eines Siebrohres in einen Standzylinder geleitet. Dieser enthielt das für die Versuche bestimmte

Wasser und wurde nach Beendigung des Einleitens sogleich dicht verschlossen.

Während bei dem Kalkwasser eine einmalige Gehaltsbestimmung genügte, wurde Kohlendioxydwasser vor jeder Versuchsreihe in der Weise titriert, daß ein abgemessenes Volumen unverdünnt in überschüssiges $\frac{n}{10}$-Barytwasser gebracht und der Überschuß des letzteren bei Gegenwart von Phenolphtalein mit $\frac{n}{10}$-Oxalsäure zurücktitriert wurde. Hierdurch ließ sich feststellen, daß in den geringen Zeiträumen, während deren das Gefäß mit dem Kohlendioxydwasser zur Entnahme von Flüssigkeit geöffnet sein mußte, bei sonst sorgfältigem Verschluß ein merkbarer Verlust an Kohlendioxyd nicht eintrat.

Zur experimentellen Technik der folgenden Versuche möchte ich bemerken, daß ja für die Zeitmessung der Reaktion eine sofortige gründliche Durchmischung der beiden Flüssigkeiten von größter Bedeutung ist. Diesem Umstande glaube ich dadurch genügend Rechnung getragen zu haben, daß nicht eine Flüssigkeit zu der anderen gegossen wurde, sondern beide zugleich in ein drittes, leeres Gefäß, das unmittelbar darauf fest verschlossen und tüchtig umgeschwenkt wurde.

Hierbei zeigte es sich nun, daß bei einem geringeren Überschuß von Kohlendioxyd über die zur Neutralisation nötige Menge die durch Phenolphtalein rot gefärbte Calciumhydroxydlösung keineswegs sofort entfärbt wurde, wie es doch der Fall sein müßte, wenn die Bildung eines neutralen Karbonatsols momentan erfolgte, sondern daß die Entfärbung eine je nach den Untersuchungsbedingungen wechselnde Zeit beanspruchte. Gleichzeitig mit der Entfärbung verlief auch die Fällung des Calciumkarbonats, doch lassen die folgenden Tabellen unschwer erkennen, daß ein direkter Zusammenhang zwischen beiden Erscheinungen nicht besteht. Z. B. bleibt gerade bei den Versuchen mit Calcium unter bestimmten Versuchsbedingungen die Fällung ganz aus, ohne daß dadurch der langsame Verlauf der Entfärbung merkbar beeinflußt wurde.

Tabelle I bietet eine Reihe von solchen Beispielen und zeigt gleichzeitig, welchen Einfluß die fortschreitende Verdünnung bei gleichbleibenden Substanzmengen auf den zeitlichen Verlauf der Entfärbung und auf die Bildung des Niederschlags ausübt. Jedem Versuche wurden 0,075 ccm einer alkoholischen Phenolphtaleinlösung zugesetzt, die 1 g in 200 ccm Alkohol enthielt. Diese Lösung wurde auch bei allen weiteren Versuchen angewandt.

Tabelle I.

Einfluß der Verdünnung der Lösungen. Temp. 14°.

	$Ca(OH)_2$ n-0,0472	$+ H_2O$	CO_2 n-0,0675	$+ H_2O$	Zeit bis Trübung	Zeit bis Entfärbung	Art des Niederschlags
	ccm		ccm				
1.	5,0	—	5,0	—	2 Sek.	10 Min.	feinkörnig
2.	5,0	5,0	5,0	5,0	2 „	1 Std. 10 Min.	feinkörnig
3.	5,0	10,0	5,0	10,0	6 Min.	$2^3/_4$ Std.	schwache Trübung
4.	5,0	20,0	5,0	20,0	—	7 Std.	Lösung bleibt klar
5.	5,0	35,0	5,0	35,0	—	etwa 15 Std.	Lösung bleibt klar
6.	5,0	55,0	5,0	55,0	—	etwa 48 Std.	Lösung bleibt klar

Die Verdünnung wurde jedesmal mit frisch ausgekochtem, destilliertem Wasser vorgenommen. Die Zeiten wurden mit einer Stoppuhr vom Augenblick des Zusammenschüttens der Lösungen an gemessen.

Bei diesen Versuchen war es natürlich nicht von vornherein ausgeschlossen, daß etwa das zugesetzte Phenolphtalein aktiv an der Zeitreaktion teilnahm, zumal ja auch die bekannte Entfärbung einer roten Indikatorlösung durch zu starkes Alkali sowie die Umkehrung dieses Vorgangs durch Säurezusatz Zeitreaktionen sind. Indessen ergaben besondere Versuche, die ich in dieser Richtung vornahm, daß die in den Tabellen verzeichneten Alkalikonzentrationen in keinem Falle ausreichten, selbständig ein Verschwinden der Rotfärbung herbeizuführen. Bei sorgfältigem Ausschluß von Kohlensäure trat auch nach monatelangem Stehen keine Entfärbung ein. Der Indikator ist

also nicht etwa für die Zeitreaktion bei der Karbonatbildung verantwortlich zu machen, wie unter anderem auch der Umstand beweist, daß man bei der Verwendung von Lackmuslösung genau das gleiche Bild erhält. In diesem Falle ist die Zeitreaktion an dem Farbumschlag von rein blau in rotviolett zu erkennen.

Da nun in dem Reaktionsgefäß mit eingeschlossene Luftkohlensäure möglicherweise eine Störung hervorrufen konnte, wurden Kontrollversuche mit ganz schwach alkalischen Lösungen und ohne Kohlendioxydwasser angestellt, die zeigten, daß von dieser Seite her keine Gefahr droht. Die Lösungen behielten auch nach einem Zeitraum von mehr als einer Woche ihre anfängliche schwache Rotfärbung bei.

Beim Zusammenbringen genau äquivalenter Mengen von Kalkwasser und Kohlendioxyd oder eines minimalen Überschusses von letzterem beobachtet man, daß die durch den Indikator erzeugte Rotfärbung überhaupt nicht verschwindet. Dies hat seinen Grund darin, daß Calciumkarbonat, entgegen der üblichen Meinung, in wässeriger Suspension bei Gegenwart von Phenolphtalein eine Spaltung erleidet, die sich im Auftreten einer Rotfärbung äußert. Daß dabei das Phenolphtalein selbst beteiligt ist, indem es mit dem suspendierten Karbonat unter Bildung seiner roten Kalkverbindung reagiert, zeigt folgender Versuch:

Aus Calciumchloridlösung wurde mit Ammonkarbonat und Ammoniak Calciumkarbonat gefällt und dieses sechs Tage lang mit ausgekochtem destilliertem Wasser gewaschen.

Wurden nun 1,5 g hiervon in 50 ccm obigen Wassers suspendiert und Phenolphtaleinlösung zugesetzt, so trat binnen einigen Sekunden eine deutliche Rotfärbung auf, die in ihrer allmählichen Intensitätszunahme typisch das Verhalten eines inhomogenen Systems aufwies.

Im Gegensatz hierzu zeigte sich, daß die Rotfärbung ausblieb, wenn man die Suspension ohne Gegenwart des Indikators herstellte, dann abfiltrierte und das Filtrat mit letzterem prüfte. Das Calciumkarbonat war also von dem Wasser nicht merkbar hydrolytisch angegriffen worden.

Eine durch 0,15 ccm Phenolphtaleinlösung rotgefärbte Suspension von 3 g Calciumkarbonat in 60 ccm Wasser zeigte bei stufenweisem Ersatz des letzteren durch eine $\frac{n}{10}$-Natriumchloridlösung keine Abnahme der Färbung; wohl aber war dies der Fall beim Zusatz einer $\frac{n}{5}$-Chlorcalciumlösung, und zwar in der Art, daß bei einer angewandten Menge von $2\frac{1}{2}$ ccm Calciumchloridlösung die Rotfärbung gerade noch erkennbar blieb, während eine Zugabe von 5 ccm momentane Entfärbung herbeiführte.

Ebenfalls entfärbt wurde die rote Lösung des Phenolphtaleincalciums, nachdem sie von dem Karbonat abfiltriert war, durch Zugabe von ein wenig kohlendioxydhaltigem Wasser, hier jedoch in einer deutlichen Zeitreaktion.

Wie in Vorstehendem der Einfluß eines zu geringen Kohlendioxydüberschusses bei der zeitlichen Umsetzung mit Kalkwasser nebst den anschließenden Erscheinungen näher be-

Tabelle II.

Einfluß wachsender Kohlendioxydmengen. Temp. 15°.

	Kalkwasser n-0,0472	CO_2-Lösung n-0,0624	Zeit bis Entfärbung	Art des Niederschlages
	ccm	ccm		
1.	5,0	8,0	6 Min. 45 Sek.	Trübung, dann feinkörniger, geringer Niederschlag.
2.	5,0	9,0	4 Min. 45 Sek.	Schwache Trübung, kaum sichtbarer Niederschlag.
3.	5,0	10,0	29 Sek.	Schwache Trübung, dann klare Lösung; nach 12 Std. geringe Kristallisation am Gefäß.
4.	5,0	11,0	24 „	Sehr schwache Trübungen binnen 1 Sek., dann klare Lösungen.
5.	5,0	12,0	17 „	
6.	5,0	13,0	11 „	
7.	5,0	14,0	7 „	
8.	5,0	15,0	5 „	

Jeder Versuch + 0,075 ccm Phenolphthalein.

trachtet worden ist, läßt sich auch bei einem zu großen Überschuß von Kohlendioxyd eine charakteristische Veränderung des Reaktionsverlaufs feststellen.

Wie Tabelle II zeigt, nehmen die Reaktionszeiten mit steigender Kohlendioxydmenge fortlaufend ab, und gleichzeitig wird durch den Überschuß der Einfluß der Verdünnung immer mehr ausgeschaltet: Tabelle III.

Besonders deutlich wird dies bei einem Vergleich der Tabellen I und III. Die Zeitdifferenzen in Tabelle III liegen innerhalb der Fehlergrenzen und können daher als konstant angesehen werden.

Tabelle III.

Einfluß der Verdünnung bei CO_2-Überschuß. Temp. 15°.

	$Ca(OH)_2$ n-0,0472	$+ H_2O$	CO_2 n-0,0630	$+ H_2O$	Zeit bis Entfärbung	Aussehen der Flüssigkeit
	ccm	ccm	ccm	ccm		
1.	5,0	—	10,0	—	16 Sek.	Binnen 1 Sek. schwache Trübung, dann klare Lösung.
2.	5,0	5,0	10,0	5,0	16 ,,	
3.	5,0	10,0	10,0	10,0	19 ,,	Klare Lösungen.
4.	5,0	20,0	10,0	20,0	17 ,,	
5.	5,0	30,0	10,0	30,0	18 ,,	
6.	5,0	40,0	10,0	40,0	15 ,,	
7.	5,0	50,0	10,0	50,0	15 ,,	

Die Gegenwart von Neutralsalzen beeinflußt den Ablauf der Zeitreaktion zwischen Kohlendioxyd- und Kalkwasser wesentlich. Tabelle IV gibt eine Reihe von Versuchen wieder, die die Wirkung von Calciumchlorid und Natriumchlorid erkennen lassen. Sie ist bei diesen beiden Stoffen diametral entgegengesetzt, denn während Calciumchlorid die Reaktion beschleunigt, verlangsamt Natriumchlorid dieselbe und kann bei genügender Konzentration die Einwirkung von gleichzeitig in der Lösung vorhandenem Calciumchlorid vollständig aufheben. Man vergleiche die Versuche 4 und 7 in Tabelle IV.

Während sich für die durch den Zusatz von Chlornatriumlösung bewirkte Verzögerung der Reaktion eine ausreichende

Tabelle IV.

Einfluß von $CaCl_2$ und NaCl auf den Ablauf der Zeitreaktion.
Temp. 21°.

	$Ca(OH)_2$ n-0,04868	+ $CaCl_2$ n-1,00	+ NaCl n	+ H_2O	CO_2 n-0,0479	+ H_2O	Zeit bis Trübung	Zeit bis Entfärbung
	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm		
1.	5,2	—	—	54,8	10	50	—	17 Sek.
2.	5,2	2,0	—	52,8	10	50	10 Sek.	16 Sek.
3.	5,2	10,0	—	44,8	10	50	5 ,,	12 ,,
4.	5,2	20,0	—	34,8	10	50	3 ,,	8 ,,
5.	5,2	—	10,0	44,8	10	50	—	17 ,,
6.	5,2	—	40,0	14,8	10	50	—	28 ,,
7.	5,2	20,0	20,0	14,8	10	50	—	16 ,,

Niederschlag: 2—4: sehr schw. Schleier.
1 u. 5—6: bleibt klar.
7: bleibt klar.
Jeder Versuch + 0,15 ccm Phenolphthalein.

Erklärung nicht leicht erbringen lassen dürfte, und ich mich daher mit der Wiedergabe der Tatsachen begnügen muß, glaube ich den beschleunigenden Einfluß des Calciumchlorids darauf zurückführen zu dürfen, daß durch seine Gegenwart die Zahl der in der Lösung vorhandenen Ca-Ionen erhöht wird und sich so bei gleichbleibender Kohlendioxydmenge häufiger Gelegenheit zur Karbonatbildung bietet. Annahme ist dabei, daß sich die Zeitreaktion wirklich zwischen dem Calciumhydroxyd und dem Kohlendioxyd abspielt.

Thiel[1]) dagegen weist den von ihm beobachteten langsamen „Alterungserscheinungen" der Erdalkalikarbonate einen beträchtlichen Einfluß auf die Zeitdauer der Reaktion zu. Ich habe dafür einen Anhalt nicht finden können, wie ein Vergleich der Versuche 1 und 2 in Tabelle IV lehrt.

V. 1 bleibt klar, V. 2 zeigt eine Trübung, also muß sich doch hier das Calciumkarbonat in einem weiter fortgeschrittenen Stadium befinden, trotzdem aber weisen die Reaktionszeiten nur einen minimalen Unterschied auf.

[1]) a. a. O.

Um zu prüfen, ob etwa der Zusatz der Neutralsalze (Tabelle IV) Einfluß auf die Empfindlichkeit des Indikators habe, d. h. ob etwa die färbende Wirkung des Alkalis zurückgedrängt werde, wie wir das z. B. bei Ammoniak und Chlorammonium beobachten können, wurde ein Kontrollversuch ausgeführt.

50 ccm Wasser und 50 ccm bei Zimmertemperatur gesättigte Baryumchloridlösung wurden mit je 0,15 ccm Phenolphtalein (1 : 200) versetzt und dann je ein Tropfen $\frac{n}{50}$-Barytwasser hinzugefügt. In beiden Gefäßen trat genau die gleiche schwache Rotfärbung auf, so daß also eine Zurückdrängung der Farbenintensität durch das Neutralsalz nicht zu bemerken war.

Die den vorstehenden Versuchen zugrunde liegende Tatsache, daß Erdalkalichlorid wohl die Rotfärbung von Erdalkalikarbonat mit Phenolphtalein, nicht aber die von Hydroxyd zurückzudrängen vermag, läßt sich leicht in folgender, auch für Vorlesungszwecke geeigneter Weise darstellen.

I. 5 g Calciumkarbonat werden in 120 ccm Wasser und 0,3 ccm Phenolphtaleinlösung suspendiert. Nach dem Absitzen werden 60 ccm der völlig klaren, kräftig rot gefärbten Flüssigkeit dekantiert.

II. 60 ccm Wasser und 0,15 ccm Phenolphtaleinlösung werden tropfenweise mit $\frac{n}{100}$-Kalkwasser versetzt, bis die Farbe gleich der von I geworden ist.

Werden nun jeder der beiden Flüssigkeiten 5 ccm einer absolut neutralen Calciumchloridlösung (20 g kristallisiertes Salz in 100 ccm Wasser) zugesetzt, so wird Versuch I momentan entfärbt, während Versuch II kaum eine Änderung dert Farbintensitä erkennen läßt, falls das Kohlendioxyd der Luft fern gehalten wird.

Versuche über die Reaktion zwischen Kohlendioxyd und Barytwasser.

Bei dem Zusammenbringen von Kohlendioxyd- und Barytwasser zeigten sich Erscheinungen, die den im vorigen Abschnitt beschriebenen ganz analog sind. Auch hier erfolgt der

Farbumschlag des zugesetzten Phenolphtaleins nicht momentan, sondern im Verlaufe einer gewissen Zeit, die aber bei Barytwasser durchgängig beträchtlich kürzer ist als bei Kalkwasser.

Als vergleichendes Beispiel diene Folgendes:

Eine Mischung von 6,4 ccm Kalkwasser (f = 0,0472) und

Tabelle V.

(Jedem Versuch wurden als Indikator 0,075 ccm der oben erwähnten Phenolphthaleinlösung zugesetzt.) Temp. 16°.

	$Ba(OH)_2$ n-0,1274	$+ H_2O$	CO_2 n-0,0733	$+ H_2O$	Zeit bis Trübung	Zeit bis Entfärbung	Niederschlag
	ccm	ccm	ccm	ccm			
1.	2,0	—	5,0	—	sofort	1 Sek.	Kleisterartig, dann dichte Flocken.
2a	2,0	2,0	5,0	2,0	1 Sek.	2—3 „	
2b	2,0	4,0	5,0	—	1 „	3 „	Gelatinös, dann flockig.
2c	2,0	—	5,0	4,0	1 „	3 „	
3.	2,0	4,0	5,0	4,0	1 „	5 „	
4.	2,0	6,0	5,0	6,0	1—2 „	8 „	Milchig, dann feinflockig, langsam absitzend.
5.	2,0	8,0	5,0	8,0	1—2 „	10 „	
6.	2,0	10,0	5,0	10,0	1—2 „	13 „	Milchig, nach 1 Min. Flocken.
7.	2,0	12,0	5,0	12,0	3—4 „	28 „	Trübung, dann feinkrist.
8.	2,0	15,0	5,0	15,0	4 „	39 „	
9.	2,0	20,0	5,0	20,0	6 „	1½ Min.	Schwache Trübung, der Niederschlag wird merklich geringer.
10.	2,0	25,0	5,0	25,0	6 „	2¾ „	
11.	2,0	30,0	5,0	30,0	6 „	3¾ „	
12.	2,0	40,0	5,0	40,0	8 „	8¼ „	Sehr schwache Trübung, dann sehr geringer körniger Niederschlag.
13.	2,0	100,0	5,0	100,0	—	etwa 1½ Std.	Lösung bleibt klar, auch beim Kochen. Trübung beim Kochen mit Ammoniak.

5,0 ccm Kohlendioxydwasser (f = 0,0675) gebrauchte sechs Stunden, bis die Rotfärbung des zugesetzten Phenolphtaleins verschwunden war. Wurden dagegen 2,4 ccm Barytwasser (f = 0,1274) und 4 ccm Wasser (also eine äquivalente Menge) mit 5 ccm der gleichen Kohlendioxydlösung versetzt, so trat die Entfärbung schon nach 25 Sekunden ein.

Abgesehen von diesem Unterschied in den Reaktionszeiten entsprechen die Barytwasserversuche den mit Kalkwasser angestellten, wie aus den folgenden Tabellen V bis VIII ersichtlich ist. Tabelle V und VI zeigen den Einfluß der wachsenden Verdünnung bei konstanten Mengen von Baryumhydroxyd und Kohlendioxyd, und zwar ist der Kohlendioxydüberschuß in Tabelle V ziemlich beträchtlich, während er in Tabelle VI nur wenig das Äquivalentverhältnis überschreitet.

Besonders beachtenswert erscheint mir in vorstehender Tabelle der Versuch 13. Bei ihm trat während des Ablaufs der Zeitreaktion eine Ausfällung von Baryumkarbonat überhaupt nicht ein, während doch die beim Kochen der Flüssigkeit mit Ammoniak auftretende Trübung zeigte, daß nicht etwa die Verdünnung bereits einen so hohen Grad erreicht hatte, daß allein die doch sehr geringe Löslichkeit des Karbonates in Wasser das Ausbleiben der Fällung begründen könnte. Da andererseits der Kohlendioxydüberschuß nicht so groß war, daß das Baryum als Bikarbonat in Lösung bliebe, so müßten die Zustandsänderungen eines momentan gebildeten Karbonates, wie sie Thiel annimmt, sämtlich noch im Gebiete des Solzustandes liegen.

Wie ich ferner schon oben dargetan habe, konnte ich durch meine Versuche nicht zu der Überzeugung gelangen, daß zwischen Fällungszeit und Neutralisationszeit ein greifbarer Zusammenhang besteht, sondern glaube vielmehr, daß hier wie in den anderen Versuchen eine Zeitreaktion vorliegt, die ihre Ursache in einem eigentümlichen Zustande des Kohlendioxyds in der wässerigen Lösung hat.

Immerhin muß aber wohl auch diese Deutung, die in anderem Zusammenhange sich auch bei Thiel findet, nur als Versuch einer Erklärung angesehen werden, denn wenn auch manche

Erscheinungen für ihre Richtigkeit sprechen, so vermag sie doch nicht die beträchtlichen Geschwindigkeitsunterschiede bei Verwendung der verschiedenen Basen zu begründen, wenn man nicht die etwas problematische Anschauung einer katalytischen Beeinflussung zu Hilfe nehmen will.

Tabelle VI.

(Einfluß der Verdünnung auf nahezu äquivalente Mengen von CO_2 und $Ba(OH_2)$ — je + 0,075 ccm Phenolphthalein.)
Temp. 15°.

	$Ba(OH)_2$ n-0,1274	$+ H_2O$	CO_2 n-0,060	$+ H_2O$	Beginn der Entfärbung	Zeit bis völl. Entfärbung	Niederschlag
	ccm	ccm	ccm	ccm			
1.	2,2	5,0	5,0	5,0	sofort	21 Sek.	Form u. Abnahme der Niederschläge ähnlich wie in Tabelle V.
2.	2,2	10,0	5,0	10,0	,,	25 ,,	
3.	2,2	12,0	5,0	12,0	,,	38 ,,	
4.	2,2	14,0	5,0	14,0	fast sof.	1¼ Min.	
5.	2,2	18,0	5,0	18,0	30 Sek.	3 Min.	
6.	2,2	20,0	5,0	20,0	1 Min.	4¾ Min.	
7.	2,2	25,0	5,0	25,0	1¼ Min.	7¼ Min.	
8.	2,2	50,0	5,0	50,0	5 Min.	25 Min.	
9.	2,2	100,0	5,0	100,0	nicht beobachtet	etwa 80 Std.	Lösung bleibt klar.

Die in Tabelle VI verzeichnete Beobachtung, daß bei den langsamer verlaufenden Reaktionen eine gewisse Zeit vergeht, ehe der Entfärbungsprozeß merkbar einsetzt, glaube ich dahin auslegen zu dürfen, daß ich bis zu diesem Zeitpunkte die Konzentrationsabnahme des Erdalkalis in einem Gebiete bewegt, das oberhalb der Grenze liegt, unterhalb deren eine weitere Abnahme durch Verminderung der Farbintensität des anwesenden Phenolphtaleins angezeigt wird.

Hierdurch wird die Annahme ausgeschlossen, daß die Rotfärbung des Systems nur durch die Einwirkung eines momentan gebildeten Erdalkalikarbonats auf das Phenolphtalein zustande komme — das Barymkarbonat verhält sich in wässeriger Suspension ganz so wie oben beim Calciumkarbonat angegeben —, denn wie ja die zitierten Versuche bewiesen, liegt

die Rotfärbung des Systems: Karbonat — Wasser — Phenolphtalein noch weit unterhalb der Farbintensitätsgrenze. Dementsprechend genügt bei ihm auch ein sehr geringes Kohlendioxydquantum, um die Färbung zum Verschwinden zu bringen, ein weit geringeres als der bei einer gleich schnell ablaufenden Zeitreaktion zwischen Kohlendioxyd und Barytwasser erforderliche Überschuß beträgt.

Läßt man bei konstanter Barytmenge und bei konstantem Volumen den Überschuß des Kohlendioxyds wachsen, so zeigt sich ebenso wie beim Calcium (Tabelle II) eine entsprechende Verminderung der Reaktionszeiten, wie Tabelle VII erkennen läßt:

Tabelle VII.

Einfluß wachsender Kohlendioxydmengen.
Jeder Versuch + 0,075 ccm Phenolphthalein.
Temp. 16°.

	$Ba(OH)_2$ n-0,1274	$+ H_2O$	CO_2 n-0,0578	$+ H_2O$	Zeit bis Entfärbung	Niederschlag
	ccm	ccm	ccm	ccm		
1.	2,0	5,0	5,0	15,0	90 Sek.	Nach 4 Sek. milchig, dann flockig.
2.	2,0	5,0	6,0	14,0	46 „	Nach 3 Sek. milchig, dann flockig.
3.	2,0	5,0	7,0	13,0	26 „	Nach 2 Sek. milchig, langsam absitzend.
4.	2,0	5,0	8,0	12,0	13 „	
5.	2,0	5,0	9,0	11,0	9 „	Nach 1 Sek. milchig, sehr langsam absitzend.
6.	2,0	5,0	10,0	10,0	7 „	Nach 1 Sek. lang andauernd milchig.
7.	2,0	5,0	12,0	8,0	5 „	Trübung.
8.	2,0	5,0	15,0	5,0	3 „	Schwache Opaleszenz.

Durch die Gegenwart von Neutralsalzen wird die Zeitreaktion des Barytwassers mit Kohlendioxyd in gleicher Weise beeinflußt wie die des Kalkwassers. Auch hier übt Natriumchlorid eine verzögernde, das dem Calciumchlorid (in Tabelle IV) entsprechende Baryumchlorid eine beschleunigende Wirkung aus:

Tabelle VIII.

Jeder Versuch + 0,15 ccm Phenolphthalein.

	$Ba(OH)_2$ n-0,1274	$+ H_2O$	$+ BaCl_2$ $\frac{n}{1}$	$+ NaCl$ $\frac{n}{1}$	CO_2 n-0,0479	$+ H_2O$	Zeit bis Trübung	Zeit bis Entfärbung
	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm		
1.	2,0	58	—	—	10,0	50	8 Sek.	12 Sek.
2.	2,0	56	2,0	—	10,0	50	sofort	4 „
3.	2,0	48	10,0	—	10,0	50	„	3 „
4.	2,0	48	—	10,0	10,0	50	—	13 „
5.	2,0	18	—	40,0	10,0	50	—	22 „
6.	2,0	46	2,0	10,0	10,0	50	2 Sek.	6 „
7.	2,0	36	2,0	20,0	10,0	50	2 „	8 „
8.	2,0	26	2,0	30,0	10,0	50	5 „	14 „
9.	2,0	16	2,0	40,0	10,0	50	10 „	21 „

Niederschlag: bei 1: Schleier kaum sichtbar,
2—3: milchig,
4—5: bleibt klar,
6—7: milchig,
8—9: schwacher Schleier.

Bemerkenswert scheint mir ferner der Umstand, daß die Menge des als Indikator zugesetzten Phenolphtaleins nicht ohne Einfluß auf die Zeitdauer der Reaktion ist, weshalb es von Wichtigkeit war, bei allen Versuchen, die miteinander verglichen werden sollten, die Menge des Indikators konstant zu halten. Wie schon oben erwähnt, wurde dies dadurch erreicht, daß stets eine Lösung zur Verwendung kam, die in 200 ccm Weingeist 1 g Phenolphtalein enthielt. Die Menge dieser Lösung, die jedem Versuche zugesetzt wurde, ist bei den einzelnen Tabellen angegeben.

Die Änderung der Reaktionszeit mit wechselnder Phenolphtaleinmenge veranschaulicht Tabelle IX. In jedem Falle wurden 2,2 ccm Barytwasser n — 0,1274 + 10 ccm Wasser vermischt mit 5 ccm Kohlendioxydwasser n — 0,060 + 10 ccm Wasser nach Zusatz der verzeichneten Mengen des Indikators, und es wurden dabei folgende Zeiten bis zur Entfärbung des Systems beobachtet:

Tabelle IX.

	Menge des Phenolphthaleins	Zeit bis Entfärbung
1.	0,015 ccm	17 Sek.
2.	0,045 ,,	20 ,,
3.	0,075 ,,	25 ,, [1]
4.	0,150 ,,	33 ,,
5.	0,300 ,,	38 ,,

Daß die hier angegebene Verzögerung der Reaktion nicht etwa durch die geringen dem System zugesetzten Alkoholmengen verursacht wurde, geht daraus hervor, daß ein Versuch, welcher neben 0,015 ccm Phenolphtaleinlösung 0,285 ccm Alkohol enthielt, ebenfalls nur 17 Sekunden bis zur Entfärbung gebrauchte. Überdies werde ich später zeigen, daß die Gegenwart einer größeren Alkoholmenge nicht eine Verlangsamung, sondern durchweg eine beträchtliche Beschleunigung hervorruft.

Über das Verhalten von Strontian- gegen Kohlendioxydwasser

mögen an dieser Stelle nur wenige Beobachtungen Platz finden, welche aber immerhin zur Genüge dartun, daß das Strontium auch hier seine Mittelstellung zwischen Baryum und Calcium behauptet, welche es in seinem sonstigen chemischen Verhalten einnimmt.

Nicht unerwähnt lassen möchte ich aber, daß meine Versuchsresultate gerade beim Strontium beträchtlich von denen Thiels abweichen, der angibt, dieses Element bzw. sein Oxydhydrat reagiere mit Kohlendioxydwasser sehr viel rascher als das Baryum.

Zur Stütze meiner Anschauung verweise ich auf die in Tabelle X zusammengestellten Versuche, die sich besonders deswegen gut zu einem Vergleiche des Strontiums mit Baryum und Calcium eignen, weil die in den Tabellen IV, VIII und X verzeichneten Substanzmengen genau äquivalent sind.

---

[1]) Dies ist Versuch 2 in Tabelle VI.

Tabelle X.

Jeder Versuch + 0,15 ccm Phenolphthalein. Die Zeitreaktion zwischen Sr $(OH)_2$ und CO_2-Wasser bei Gegenwart von Neutralsalzen. Temp. 21°.

	$Sr(OH)_2$ n-0,1105	+ $SrCl_2$ $\frac{n}{1}$	+ NaCl $\frac{n}{1}$	+ H_2O	CO_2 n-0,0479	+ H_2O	Zeit bis Trübung	Zeit bis Entfärbung
1.	2,3	—	—	57,7	10,0	50	10 Sek.	15 Sek.
2.	2,3	2,0	—	55,7	10,0	50	8 „	12 „
3.	2,3	10,0	—	47,7	10,0	50	6 „	10 „
4.	2,3	—	10,0	47,7	10,0	50	—	17 „
5.	2,3	2,0	10,0	45,7	10,0	50	—	15 „
6.	2,3	2,0	20,0	35,7	10,0	50	—	21 „
7.	2,3	2,0	40,0	15,7	10,0	50	—	25 „

Niederschlag: 1—2: sehr schwacher Schleier,
3: schwacher Schleier,
4—7: bleibt klar.

Da in den genannten drei Tabellen jedesmal der erste Versuch ohne Zusatz von Neutralsalzen ausgeführt wurde, gestatten diese einen unmittelbaren Vergleich der Erdalkalimetalle.

Auch in den andern für meine Untersuchungen in Betracht kommenden Verbindungen zeigt das Strontium keine Abweichung von den entsprechenden des Baryums und Calciums. So reagiert Strontiumkarbonat in wässeriger Suspension mit Phenolphtalein gleichfalls unter Rotfärbung, und diese wird auch hier durch eine sehr schwache Kohlendioxydlösung langsam zum Verschwinden gebracht. Die Anwesenheit von Strontiumchlorid in einer Karbonatsuspension in den beim Calcium angegebenen Mengenverhältnissen bewirkte sofortige Entfärbung des zugesetzten Phenolphtaleins, während Natriumchlorid keine Verminderung der Farbintensität verursachte.

Im Laufe meiner Untersuchungen habe ich noch mehrfach Gelegenheit gehabt, die erwähnte regelmäßige Reihenfolge in der Reaktionsgeschwindigkeit der Erdalkalien zu beobachten, worauf ich an den betreffenden Stellen hinweisen werde.

Das Verhalten von Kohlendioxydlösungen gegen Alkalien.

Da bei den Versuchsreihen, in denen Erdalkali dem Einfluß des in Wasser gelösten Kohlendioxyds ausgesetzt wurde, die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen war, daß der kolloide Zustand der Erdalkalikarbonate auf den Ablauf der Reaktion einwirken könnte, war eine Entscheidung über den Anteil der beiden Faktoren an der Zeitreaktion nicht endgültig zu treffen.

Dagegen boten die Alkalien Gelegenheit, die Versuche in einem Flüssigkeitssystem zu wiederholen, das bislang als durchaus homogen gegolten hat.

Für die Reaktion zwischen Kohlendioxyd und Alkali ergaben sich also zwei Möglichkeiten:

Einmal, die Reaktion verläuft momentan. Dadurch würde bewiesen werden, daß die bei den Erdalkalien beobachteten Zeitreaktionen lediglich bestimmten Eigenschaften der gebildeten Karbonate — Kolloidzustand — zuzuschreiben sind. Zweitens, es treten auch zwischen Alkali und Kohlendioxyd Zeitreaktionen auf. Dann hätten wir ihre Ursache im Verhalten des Kohlendioxyds zu suchen.

Wie meine Versuche ergaben, tritt der zweite Fall ein. Kurz zusammengefaßt, ist das Resultat folgendes:

Wird Natronlauge mit dem doppelten oder Sodalösung mit dem einfachen Äquivalent wässeriger Kohlendioxydlösung bei Gegenwart von Phenolphtalein zusammengebracht, so tritt weder bei Zimmertemperatur noch bei 0^0 völlige Entfärbung ein. Wird jedoch die Menge ein wenig über das Äquivalentverhältnis erhöht, so erfolgt die Entfärbung in einer Zeitreaktion, die im allgemeinen den bei den Erdalkalien beobachteten entspricht.

Daß in den vorliegenden Versuchen der Einfluß der Verdünnung nicht zum Ausdruck kommt, hat wohl seinen Grund in dem vorhandenen Überschuß an Kohlendioxyd. Die Natronlauge stellt sich also in dieser Beziehung den Erdalkalien an die Seite, bei denen laut Tabelle III ähnliche Ergebnisse zu verzeichnen sind.

Tabelle XI.

Jeder Versuch + 0,075 ccm Phenolphthalein. Verhalten von CO_2-Wasser gegen Natronlauge bei wachsender Verdünnung. Temp. 16°.

	NaOH n-0,1037	+ H_2O	CO_2 n-0,0698	+ H_2O	Zeit bis Entfärbung
	ccm		ccm		
1.	3,2	—	10,0	—	29 Sek.
2.	3,2	5,0	10,0	5,0	26 ,,
3.	3,2	25,0	10,0	25,0	25 ,,
4.	3,2	50,0	10,0	50,0	23 ,,
5.	3,2	100,0	10,0	100,0	25 ,,

Tabelle XII.

Jeder Versuch + 0,075 ccm Phenolphthalein. Verhalten von CO_2-Wasser gegen Sodalösung bei wachsender Verdünnung. Temp. 15°.

	Na_2CO_3 n-0,1000	+ H_2O	CO_2 n-0,0669	+ H_2O	Zeit bis Entfärbung
	ccm		ccm		
1.	3,0	—	5,0	—	17 Sek.
2.	3,0	5,0	5,0	5,0	16 ,,
3.	3,0	10,0	5,0	10,0	18 ,,
4.	3,0	25,0	5,0	25,0	20 ,,

Eine andere mögliche Deutung dieses Vorganges besteht darin, daß die beobachtete Konstanz der Reaktionszeiten nur eine scheinbare ist und in Wirklichkeit durch Überlagerung zweier entgegen gerichteter Komponenten zustande kommt. Es wäre nämlich denkbar, daß die Verdünnung zwar eine Verlangsamung der Reaktionen herbeiführt, diese aber dadurch kompensiert wird, daß durch die größere Wassermenge das Kohlendioxyd zu einem größeren Teile aus dem Zustande physikalischer Lösung in den des Kohlensäurehydrates übergeht, also rascher reagiert.

Um festzustellen, welchen Einfluß eine Vergrößerung der Indikatormenge hat, habe ich Versuche mit einer $\frac{n}{100}$-Phenolphtaleinnatriumlösung angestellt. Diese wurde in der Weise

gewonnen, daß $\frac{n}{100}$-Natronlage bei Wasserbadtemperatur mit festem Phenolphtalein abgesättigt wurde. Die Lösung besaß also die höchste der Alkalimenge entsprechende Konzentration an Phenolphtalein.

Das Resultat beim Zusammenbringen dieser Lösung mit Kohlendioxydwasser ergab keine nennenswerte Abweichung von den Versuchen in Tabelle XI.

Tabelle XIII.

Verhalten von Phenolphthaleinnatrium gegen CO_2-Wasser. Temp. 14°.

	CO_2 n-0,08407	$+ H_2O$	Phen.Na. $\frac{n}{100}$	$+ H_2O$	Zeit bis Entfärbung
	ccm		ccm		
1.	5,0	25	5,0	25	6 Sek.
2.	4,0	26	5,0	25	8 ,,
3.	3,0	27	5,0	25	11 ,,
4.	2,0	28	5,0	25	15 ,,
5.	1,0	29	5,0	25	29 ,,

Beeinflußbar erwies sich die Zeitdauer der Reaktion zwischen Kohlendioxyd und Natronlauge durch Temperaturveränderung und durch den Ersatz des Wassers durch Alkohol.

Der Einfluß der Temperatur besteht wie in den meisten Fällen auch hier darin, daß die Reaktion bei tieferer Temperatur langsamer verläuft als bei höherer, und zwar ist diese Einwirkung ganz beträchtlich, wie aus Tabelle XIV hervorgeht, in welcher auch ein Temperaturversuch mit Kalkwasser nachgeholt ist, der das gleiche Resultat zeigt.

Während sich also die Ergebnisse der Temperaturversuche in der erwarteten Richtung bewegten, zeigte sich beim Ersatz des Wassers durch Alkohol eine Wirkung, die ohne weiteres nicht vorauszusehen war.

Anlaß zu diesen Untersuchungen gab der Wunsch, die Einwirkung von Kohlendioxyd auf eine Natriumverbindung sich einmal in einem vollkommen wasserfreien System vollziehen zu

Tabelle XIV.

Einfluß der Temperatur.
(Jeder Versuch + 0,075 ccm Phenolphthalein.)

	Base	$+ H_2O$	CO_2	$+ H_2O$	Zeit bis Entfärbung bei 15°	bei 0°
1.	$Ca(OH)_2$ n-0,0472 5 ccm	20,0	n-0,0629 10 ccm	20,0	17 Sek.	über 12 Min.
2.	NaOH n-0,1037 3,2 ccm	25,0	n-0,0698 10,0 ccm	25,0	25 Sek.	2½ Min.
3.	Na_2CO_3 n-0,100 3,0 ccm	25,0	n-0,0669 5,0 ccm	25,0	20 Sek.	3½ Min.
4.	3,0 „	50,0	5,0 „	50,0	17 „	3 Min.

lassen. 100prozentiger Alkohol erschien dazu besonders geeignet, da er für beide Komponenten eine ausreichende Lösungsfähigkeit besitzt, für Kohlendioxyd direkt, für das Natrium als Alkoholat.

Der bei diesen Versuchen angewandte Alkohol mußte natürlich vollkommen wasserfrei sein, und dies erreichte ich dadurch, daß ich den gewöhnlichen absoluten Alkohol 48 Stunden über metallischem Calcium stehen ließ und dann auf dem Wasserbade unter Ausschluß jeder Luftfeuchtigkeit abdestillierte. Die Aufbewahrung erfolgte in einer fest verschlossenen Flasche unter einer Glasglocke mit Chlorcalcium.

Ein Teil dieses Alkohols wurde mit sorgfältig durch Schwefelsäure getrocknetem Kohlendioxyd angereichert, ein zweiter Teil durch Einbringen der berechneten Menge metallischen Natriums unter Kühlung in eine $\frac{n}{10}$-Natriumäthylatlösung verwandelt.

Im folgenden sollen nun die Versuche beschrieben werden, wobei unter Alkohol stets das wasserfreie Präparat zu verstehen ist.

Versuch I. In 60 ccm Alkohol wurden 0,450 ccm Na-Äthylat n-0,1216 gegeben und die Flüssigkeit mit 0,375 ccm einer alkoholischen Phenolphtaleinlösung 1 : 200 angefärbt. Hierzu wurde nun der Kohlendioxydalkohol (n-0,1475) jedesmal in Gruppen von vier Tropfen zugesetzt, und nach jeder

Zugabe wurde etwa zwei Minuten gewartet. Von der elften Gruppe ab stellte sich momentan eine Farbverminderung ein, die nach der vierzehnten zur Farblosigkeit führte.

Versuch II. 30 ccm Alkohol wurden mit der in Versuch I angegebenen Menge Äthylat und Phenolphtalein vermischt und dazu eine Lösung von 56 Tropfen (= 14 × 4) Kohlendioxydalkohol in weiteren 30 ccm reinen Alkohols gegeben. Es trat auch hier momentan Entfärbung ein.

Die Versuche wurden mit gleichem Resultat wiederholt.

Wurde den Versuchen nach Ablauf der Reaktion Wasser zugegeben, so trat keinerlei nachträgliche Farbänderung auf.

Durch Vergleichsmessung wurde festgestellt, daß von den angegebenen Tropfen 10 = 0,15 ccm sind.

Nachdem sich also gezeigt hatte, daß die Reaktion zwischen Kohlendioyxd und Natriumäthylat unter den angegebenen Bedingungen momentan verläuft, erschien es wünschenswert, die Übergänge zwischen wässerigem und alkoholischem System einer näheren Betrachtung zu unterziehen. Dies kann von zwei Seiten erfolgen: Einmal, indem man bei den Versuchen in wässeriger Lösung das Wasser stufenweise durch Alkohol ersetzt, dann aber auch, indem man das Äthylat in immer verdünnteren Alkohol einbringt. Wie Hollemann in seinem Lehrbuch der organischen Chemie mitteilt[1]), müssen diese beiden Wege zu demselben Resultat führen, nämlich zu einem Gleichgewicht zwischen Natriumhydroxyd + Alkohol und Natriumäthylat + Wasser, in dem der Gehalt an Äthylat höher ist als man gemeinhin annimmt.

Diese Ansicht erhält in meinen Versuchen eine Stütze, wenn man auf Grund ihrer Ergebnisse in absolut alkoholischer Lösung gelten läßt, daß das Hydroxyd zeitlich, das Alkoholat aber momentan reagiert.

In den folgenden Tabellen XV und XVI gebe ich die Resultate zweier Versuchsreihen wieder, die unter obigem Gesichtspunkte aufgestellt worden sind. Es zeigt sich hier, daß die Reaktion zwischen Kohlendioxyd und Natriumhydroxyd bzw.

[1]) Ausgabe von 1910, S. 61 u. 66.

-äthylat annähernd proportional der Menge des anwesenden Alkohols beschleunigt wird und in einem System, das etwa 50 % von letzterem enthält, momentan verläuft.

Tabelle XV.

Jeder Versuch + 0,33 ccm Phenolphthalein. Einfluß von CO_2 auf NaOH in alkoholisch-wässeriger Lösung.
Temp. 21°.

	NaOH n-0,1086 in H_2O	+ H_2O	+ C_2H_5OH	CO_2 n-0,0677 in H_2O	+ H_2O	+ C_2H_5OH	Zeit bis Entfärbung
	ccm			ccm			
1.	1,4	58,6	—	5,0	55,0	—	17 Sek.
2.	1,4	57,6	1,0	5,0	54,0	1,0	14 „
3.	1,4	56,6	2,0	5,0	53,0	2,0	11 „
4.	1,4	53,6	5,0	5,0	50,0	5,0	9 „
5.	1,4	48,6	10,0	5,0	45,0	10,0	7 „
6.	1,4	38,6	20,0	5,0	35,0	20,0	3 „
7.	1,4	28,6	30,0	5,0	25,0	30,0	sofort

Tabelle XVI.

Jeder Versuch + 0,33 ccm Phenolphthalein. Einfluß von CO_2 auf $NaOC_2H_5$ in alkoholisch-wässeriger Lösung.
Temp. 22°.

	$NaOC_2H_5$ n-0,1216	+ H_2O	+ C_2H_5OH	CO_2 n-0,1475 in Alkohol	+ H_2O	+ C_2H_5OH	Zeit bis Entfärbung
	ccm			ccm			
1.	1,0	—	59	2,0	—	58,0	sofort
2.	1,0	20,0	39	2,0	20,0	38,0	sofort
3.	1,0	30,0	29	2,0	30,0	28,0	3 Sek.
4.	1,0	40,0	19	2,0	40,0	18,0	5 „
5.	1,0	50,0	9	2,0	50,0	8,0	7 „
6.	1,0	59,0	—	2,0	58,0	—	12 „

Zum Schlusse dieses Abschnitts möge noch erwähnt sein, daß Untersuchungen über das Verhalten von Kohlendioxyd gegen eine Lösung von basischem Bleiacetat daran scheiterten,

daß letzteres mit Phenolphtalein überhaupt keine Rotfärbung gibt, wogegen Curcumin sofort von dem gebildeten Bleikarbonat adsorbiert und so dem System entzogen wird.

Ebenso erwies es sich als nicht möglich, den Einfluß von Kohlendioxyd auf Ammoniak in absolut alkoholischer Lösung auf Zeitreaktionen zu untersuchen, da eine wasserfreie Lösung von Ammoniak in Alkohol auf Zusatz von Phenolphtalein vollkommen farblos bleibt.

Prüfung anderer Neutralisationsvorgänge auf Zeitreaktionen.

Aus dem Auftreten von Zeitreaktionen bei der Salzbildung aus Kohlendioxyd und Alkalien ergab sich die Möglichkeit, daß auch bei anderen Neutralisationsvorgängen solche zu beobachten seien, wofern man nur mit genügend verdünnten Lösungen arbeite.

Infolgedessen habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, bei denen ich verschiedene Säuren und Basen in Verdünnungen bis 1/10000-n zusammenbrachte bei Gegenwart der verschiedenen Indikatoren, wie Phenolphtalein, Methylorange und Rosolsäure. Es wurden untersucht Salzsäure, Essigsäure, arsenige Säure und Schwefelwasserstoff in ihrem Verhalten gegen Natronlauge, Barytwasser und Ammoniak, ferner die Beeinflussung der Essigsäure durch Natriumacetat, die des Ammoniaks durch Chlorammonium, aber stets zeigte sich das gleiche negative Resultat: die Reaktionen verliefen bis an die Grenze der Sichtbarkeit der Indikatorfärbungen momentan.

Diese Versuchsergebnisse schienen mir hinlänglich zu beweisen, daß der eigentliche Neutralisationsvorgang, also die Verbindung der $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen zu Wasser, mit den Zeitreaktionen nichts zu tun hat, und daraus ergab sich weiter die Vermutung, daß vielleicht in einem langsam verlaufenden Übergang des Säureanhydrids „Kohlendioxyd", in das Hydrat, die Kohlensäure, die Ursache der beobachteten Erscheinungen zu suchen ist.

Daher habe ich, wie schon oben erwähnt, noch zwei weitere Säureanhydride, das Schwefeldioxyd und das Stickstofftrioxyd,

untersucht, die mit dem Kohlendioxyd den Gaszustand gemeinsam haben. Tatsächlich habe ich auch bei beiden Andeutungen einer Zeitreaktion beobachtet, freilich so gering waren, daß die Möglichkeit einer Störung durch Spuren von Kohlendioxyd nicht ganz von der Hand zu weisen ist. Andererseits würde aber auch die ja bedeutend größere Acidität der schwefligen und salpetrigen Säure einen hinreichenden Grund dafür bilden, daß die Verzögerung der Reaktion selbst unter den günstigsten Bedingungen nur einen eben merkbaren Betrag erreicht.

Um weitere Säureanhydride zu finden, die mit Basen zeitlich reagieren, hätte ich nun nur das ausgedehnte Gebiet der organischen Säuren zu betreten brauchen. Indessen schien es mir wichtiger, zunächst einmal beim Kohlendioxyd festzustellen, ob sich hier eine Zeithydration findet, die ihrer Zeitdauer nach direkt als Grund der langsamen Umsetzungen mit Basen angesehen werden kann.

Untersuchungen über das Vorhandensein einer Zeithydration des Kohlendioxyds in wässeriger Lösung.

Wenn nach meinen bisherigen Beobachtungen die Annahme einer Zeithydration des Kohlendioxyds an Wahrscheinlichkeit gewann, so war zu vermuten, daß diese Hydration in alkalifreier wässeriger Lösung zu einem Gleichgewicht zwischen physikalisch gelöstem Kohlendioxyd und Wasser und einer ionenbildenden Hydratform führen würde. Da nun aus den Versuchen, die mit Basen vorgenommen wurden, geschlossen werden darf, daß die Hydration bis zu ihrem völligen Ablauf unter gewissen Bedingungen eine ganz beträchtliche Zeit gebraucht, so wird die in rein wässeriger Lösung bis zur Erreichung des Gleichgewichts benötigte Zeit im wesentlichen von der prozentualen Lage dieses Punktes abhängen. Sie wird bedeutend sein, wenn viel ionogenes Hydrat gebildet wird, sie wird gering sein, wenn der größte Teil des Kohlendioxyds physikalisch gelöst ist.

Da nun von dem Augenblick an, in dem das Kohlendioxyd mit Wasser zusammenkommt, bis zur eigentlichen Prüfung der

Flüssigkeit immer eine gewisse Zeit vergeht, so wird eine Zeithydration nur im ersteren Falle einem Nachweis zugänglich sein. Für diesen Nachweis habe ich teils rein chemische, teils physikalisch-chemische Methoden in Anwendung gebracht, die aber sämtlich erkennen ließen, daß, wenn eine Zeithydration des Kohlendioxyds erfolgt, der Gleichgewichtspunkt in einer sehr kurzen Zeit erreicht wird, was wiederum, wie schon oben gesagt, zu dem Schlusse berechtigt, daß in rein wässeriger Lösung nur ein geringer Teil des Kohlendioxyds in die ionogene Form übergeht.

a) Chemische Methoden.

Aus einer Bombe wurde drei Sekunden lang ein starker Kohlendioxydstrom in 1 Liter Wasser geblasen, darauf wurde sofort ein Kölbchen von 70 ccm Inhalt durch Untertauchen mit der Flüssigkeit gefüllt und in ein bereitstehendes Gefäß entleert, welches 10 ccm Kalkwasser n-0,05 + 50 ccm Wasser enthielt, angefärbt mit 0,075 ccm Phenolphtaleinlösung. Die Zeit bis zur Entfärbung wurde, wie gewöhnlich, mit der Stoppuhr gemessen.

Von Zeit zu Zeit wurde wieder ein Kölbchen voll Flüssigkeit entnommen und der Versuch wiederholt. Im Falle einer langsamen Hydration hätten also die späteren Proben kürzere Zeit bis zur Entfärbung gebrauchen müssen, doch zeigen die nachstehenden Versuche, daß die beobachteten Zeiten merklich konstant sind, gleichgültig, ob als Base Kalkwasser oder Sodalösung zur Verwendung kam.

Tabelle XVII.

10 ccm $Ca(OH)_2$ n-0,05 als Base.

	Zeit der Probenahme	Zeit bis Entfärbung
1.	0 Min. 8 Sek.	20 Sek.
2.	2 „ 23 „	21 „
3.	4 „ 23 „	22 „
4.	5 „ 23 „	21 „
5.	7 „ 23 „	22 „

Tabelle XVIII.

5 ccm Na_2CO_3 n-0,2 als Base.

	Zeit der Probenahme	Zeit bis Entfärbung
1.	0 Min. 10 Sek.	27 Sek.
2.	2 „ 0 „	26 „
3.	3 „ 32 „	28 „
4.	5 „ 15 „	29 „

Um zu untersuchen, ob beim Vermischen von kohlendioxydhaltigem und kohlendioxydfreiem Wasser eine Zeithydration zu beobachten ist, wurde $\frac{1}{4}$ Liter Wasser annähernd mit Kohlendioxyd gesättigt und dann mit $\frac{3}{4}$ Liter kohlendioxydfreiem Wasser vermischt, worauf in der oben beschriebenen Weise Proben entnommen wurden.

Tabelle XIX.

Als Base: 5 ccm Na_2CO_3 n-0,2.

	Zeit der Probenahme	Zeit bis Entfärbung
1.	0 Min. 8 Sek.	22 Sek.
2.	2 „ 0 „	24 „
3.	4 „ 0 „	23 „

b) Physikalisch-chemische Methoden.

1. Potentialmessung. Die Potentialmessung bot insofern günstige Aussichten für die Feststellung einer Zeithydration, als sie eine Vermehrung der H-Ionen in der wässerigen Kohlendioxydlösung mit großer Schärfe anzeigt, indem die Potentialdifferenz zwischen Flüssigkeit und Wasserstoffelektrode mit steigender H-Ionenzahl in ersterer abnimmt.

Die Messungen wurden mit Hilfe eines für diesen Zweck hergestellten zylindrischen Glasgefäßes von ca. 70 mm Länge und 15 mm lichter Weite vorgenommen. Das obere Ende dieses Rohres war durch eine Glaswölbung verschlossen, die von einem kleinen Rohransatz und von einem Platindraht durchbohrt wurde. Letzterer ragte etwa 12 mm weit in das

Rohrinnere und war hier mit Platinschwamm überzogen. Das untere Ende des Gefäßes ging mittels einer konischen Verjüngung in die bei Elektrodengefäßen übliche Schwanenhalskapillare über.

Vor der Inbetriebnahme wurde das Gefäß nach Anfeuchtung der Elektrode längere Zeit von reinem Wasserstoff durchströmt, um letzterer Gelegenheit zur Absättigung zu geben, und um die Luft völlig zu verdrängen. Die Kapillare tauchte dabei in ein Gefäß mit Wasser ein und in dieses wurde nun etwa fünf Sekunden lang ein kräftiger Strom von Kohlendioxyd geleitet. Dann wurde durch Ansaugen an dem Gaszuleitungsstutzen das Elektrodengefäß mit der Flüssigkeit so weit gefüllt, daß diese die Elektrode eben berührte, und in diesem Zustande längere Zeit belassen. Während dessen wurde die Kapillare in ein Gefäß mit gesättigter Kaliumnitratlösung eingesenkt, die als Zwischenelektrolyt zu einer Kalomelnormalelektrode diente, und nun wurde nach der Kompensationsmethode das Potential dieses Systems ungefähr bestimmt.

Nach etwa 10 Minuten wurde die Kohlendioxydlösung aus dem Elektrodengefäß durch Wasserstoff verdrängt; das Gefäß wurde dann mit frisch bereitetem Kohlendioxydwasser angefüllt, worauf sofort das Potential genau festgestellt und von Zeit zu Zeit geprüft wurde. Die erste Füllung hatte dabei den Zweck, bei der zweiten eine rasche Potentialmessung zu ermöglichen, da der ungefähre Wert schon eingestellt war und die Elektrode Zeit gehabt hatte, sich der Flüssigkeit anzupassen.

Das Einleiten des Kohlendioxyds, die Füllung des Gefäßes und die Einstellung des Kompensationswiderstandes nahmen insgesamt 100 Sekunden in Anspruch, so daß also nach dieser Zeit die erste Ablesung vorgenommen werden konnte, die eine Spannung von 0,516 Volt ergab. Es folgten weitere Ablesungen nach:

4	Min.	0,530	Volt
10	,,	0,543	,,
20	,,	0,550	,,
30	,,	0,551	,,
40	,,	0,552	,,
55	,,	0,552	,,

In vorstehender Reihe steigt das Potential langsam bis zu einem Konstanzwerte, zeigt also dadurch an, daß die Menge der H-Ionen in der Kohlendioxydlösung abnimmt, während bei einer Zeithydration das Gegenteil der Fall ist. Die Ursache für die Verarmung der Lösung dürfte einerseits in der Entladung der H-Ionen durch den elektrischen Strom, andererseits darin zu suchen sein, daß gerade aus den der Elektrode benachbarten Flüssigkeitsschichten Kohlendioxyd in die darüber befindliche Wasserstoffatmosphäre diffundiert. Das Konstantwerden der Spannung wäre dann das Zeichen für die Erreichung des Diffusionsgleichgewichts.

2. Leitfähigkeitsmessung. Die Messung der Leitfähigkeit erlaubt trotz anhaftender Mängel ein rascheres Arbeiten als die Potentialmessung. Denn während dort vom Beginn des Einleitens des Kohlendioxyds bis zur ersten Ablesung etwa 100 Sekunden vergehen, wird diese Zeit bei der Leitfähigkeitsmessung bis auf 20 Sekunden herabgesetzt.

Das Arbeitsverfahren war folgendes:

Zur Aufnahme der Flüssigkeit diente ein Gefäß, das durch Schliffstopfen verschließbar war und zwei blanke Platinelektroden von je 4 ccm einseitiger Oberfläche und mit einem gegenseitigen Abstande von 2 mm enthielt.

Dieses Gefäß wurde mit destilliertem Wasser gefüllt und in einen Thermostaten von Zimmertemperatur gebracht. Nach einiger Zeit wurde dann in der üblichen Weise vermittelst der Meßbrücke mit Wechselstrom der Widerstand gemessen, wobei ein Widerstand von 2200 Ohm zum Vergleich diente.

Nun wurde direkt in das Meßgefäß unter ziemlich hohem Druck ein sehr dünner Strahl von Kohlendioxyd eingeblasen, wodurch gleichzeitig eine rasche Absorption und gleichmäßige Verteilung gewährleistet wurde. Während dessen stieg natürlich die Leitfähigkeit der Flüssigkeit beträchtlich, da aber auf dem Meßdraht dauernd den Wanderungen des Tonminimums gefolgt wurde, so war unmittelbar nach Beendigung des Einleitens bereits die erste Ablesung möglich. Diese wurde dann von Zeit zu Zeit wiederholt und ergab folgende Resultate, die ich der Einfachheit halber in Ohm angebe:

0	Min.	872,6 Ohm
5	,, ...	872,6 ,,
10	,, ...	873,8 ,,
15	,, ...	873,8 ,,
20	,, ...	872,6 ,,
25	,, ...	872,6 ,,
30	,, ...	872,6 ,,
35	,, ...	872,6 ,,

Die Konstanz dieser Werte ist ja ohne weiteres zu ersehen, so daß also auch dieses Verfahren Anzeichen für eine Zeithydration nicht zu erbringen vermocht hat. Dadurch gewinnt die Anschauung an Wahrscheinlichkeit, nach welcher das Gleichgewicht zwischen Kohlendioxyd und ionogener Kohlensäure derart liegt, daß die äußerst geringe Menge der letzteren sich praktisch momentan bildet.

Untersuchungen über Zeitreaktionen zwischen Alkalikarbonat und solchen neutralen Metallchloriden, welche unlösliche Karbonate bilden.

Hingeführt wurde ich zu diesen Untersuchungen durch die Frage, ob sich auch bei der Umsetzung des Kohlensäureanions Zeitreaktionen beobachten ließen.

Der erste Versuch galt der Einwirkung von Bariumbikarbonat auf Bariumhydroxyd, wobei zu erwarten stand, daß die Reaktion in bekannter Weise durch Phenolphtalein verfolgbar sein würde, indem ein Überschuß an Bikarbonat die Entfärbung des Systems herbeiführen sollte.

Natürlich mußte für diesen Versuch die Bariumbikarbonatlösung frei von überschüssigem Kohlendioxyd sein, aber gerade dieses Ziel erwies sich als nicht erreichbar. Bringt man nämlich eine verdünnte Barytlösung mit genau dem doppelten Äquivalent Kohlensäure zusammen, so entsteht keineswegs eine klare Lösung von Bariumbikarbonat, sondern es scheiden sich große Mengen von Karbonat ab, während die Flüssigkeit das entsprechende Quantum freier Kohlensäure enthält.

Noch deutlicher geht die Unbeständigkeit des in den klaren mit Kohlendioxyd übersättigten Lösungen angenommenen Erdalkalibikarbonates aus einem zweiten Versuch hervor:

100 ccm eines $\frac{n}{100}$-Kalkwassers wurden mit 0,15 ccm Phenolphtaleinlösung versetzt und so lange mit Kohlendioxyd durchblasen, bis die Flüssigkeit farblos und wieder klar geworden war. Wurde nun aber ein Strom reinen Sauerstoffs hindurch geleitet, so zeigten sich bereits nach 20 Minuten Kriställchen von Calciumkarbonat, und die Flüssigkeit nahm den hellroten Ton der wässerigen Karbonatsuspension an.

Wie ich oben bereits mitgeteilt habe, ist diese Rotfärbung durch die Anwesenheit einer größeren Menge des betreffenden Erdalkalichlorids zurückdrängbar, und diese Tatsache brachte mich dazu, die Einwirkung von Natriumkarbonat auf einen Überschuß von Erdalkalichlorid näher zu untersuchen. Die Reaktion verläuft in diesem Falle so, daß sich das Alkalikarbonat mit einer äquivalenten Menge von Erdalkalichlorid zu Alkalichlorid und Erdalkalikarbonat umsetzt, welch letzteres mit dem zugesetzten Phenolphtalein eine Rotfärbung ergeben würde, wenn nicht ein Überschuß von Erdalkalichlorid vorhanden wäre.[1])

Da bei den im folgenden zu beschreibenden Untersuchungen Soda und Phenolphtalein miteinander in Reaktion traten, so wurde durch besondere Versuche zunächst festgestellt, daß zwischen diesen beiden Stoffen der Farbumschlag unter allen Bedingungen momentan eintritt.

Über die Einwirkung von Natriumkarbonat auf die Chloride der alkalischen Erden.

Nach den im vorigen Abschnitt erwähnten Voraussetzungen stand zu erwarten, daß beim Zusammenbringen von Soda- mit überschüssiger Erdalkalichloridlösung bei Gegenwart von Phenolphtalein ein farbloses System resultieren würde, und es blieb nur die Frage, ob die Einstellung des Farbtons momentan oder im Verlaufe einer gewissen Zeit vor sich geht.

Wie nun zahlreiche Versuche ergaben, vollzieht sich die Entfärbung erst innerhalb eines bestimmten Zeitraumes, der

[1]) Vergleiche hierzu die Angaben auf Seite 18, aus welchen auch hervorgeht, daß das nebenbei entstandene Alkalichlorid keinen störenden Einfluß ausübt.

Tabelle XX.

Jeder Versuch + 0,15 ccm Phenolphthalein. Wirkung von Na_2CO_3 auf $BaCl_2$.
(Konstant: Volumen und Na_2CO_3; variiert: $BaCl_2$.)
Temp. 17°.

	Na_2CO_3 m-0,10	$+ H_2O$	$BaCl_2$ m-0,5	$+ H_2O$	Zeit bis Trübung	Zeit bis Entfärbung	Niederschlag
	ccm		ccm				
1.	5,0	55	60,0	—	sofort	9 Sek.	Milchig, dann feinflockig
2.	5,0	55	40,0	20,0	,,	10 ,,	
3.	5,0	55	20,0	40,0	,,	12 ,,	Milchig, dann flockig
4.	5,0	55	10,0	50,0	,,	14 ,,	
5.	5,0	55	5,0	55,0	,,	16 ,,	
6.	5,0	55	4,0	56,0	,,	21 ,,	
7.	5,0	55	3,0	57,0	,,	25 ,,	
8.	5,0	55	2,0	58,0	,,	32 ,,	Milchig, dann grobflockig
9.	5,0	55	1,5	58,5	2 Sek.	51 ,,	
10.	5,0	55	1,2	58,8	4 ,,	130 ,,	

Tabelle XXI.

Jeder Versuch + 0,15 ccm Phenolphthalein. Wirkung von Na_2CO_3 auf $SrCl_2$.
(Konstant: Volumen und Na_2CO_3; variiert: $SrCl_2$.)
Temp. 19°.

	Na_2CO_3 m-0,1	$+ H_2O$	$SrCl_2$ m-0,5	$+ H_2O$	Zeit bis Trübung	Zeit bis Entfärbung	Niederschlag
	ccm		ccm				
1.	5,0	55	60,0	—	sofort	52 Sek.	
2.	5,0	55	40,0	20,0	,,	59 ,,	
3.	5,0	55	20,0	40,0	,,	67 ,,	Schleimig, dann feinkörnig
4.	5,0	55	10,0	50,0	3 Sek.	79 ,,	
5.	5,0	55	5,0	55,0	3 ,,	99 ,,	
6.	5,0	55	3,0	57,0	3 ,,	122 ,,	
7.	5,0	55	2,0	58,0	9 ,,	193 ,,	Schleier, dann feinkörnig
8.	5,0	55	1,5	58,5	20 ,,	6¾ Min.	

Tabelle XXII.

Jeder Versuch + 0,15 ccm Phenolphthalein.
Wirkung von Na_2CO_3 auf $CaCl_2$.
(Konstant: Volumen und Na_2CO_3; variiert $CaCl_2$.)
Temp. 18°.

	Na_2CO_3 m-0,3	$+ H_2O$	$CaCl_2$ m-0,5	$+ H_2O$	Zeit bis Trübung	Zeit bis Entfärbung	Niederschlag
	ccm		ccm				
1.	5,0	55	60,0	—	2 Min.	17 Min.	
2.	5,0	55	40,0	20	2 ,,	18 ,,	Schleier, dann
3.	5,0	55	20,0	40	30 Sek.	22 ,,	feinkörnig am
4.	5,0	55	10,0	50	20 ,,	31 ,,	Gefäß haftend
5.	5,0	55	5,0	55	10 ,,	41 ,,	
6.	5,0	55	2,0	58	5 ,,	110 ,,	Sehr schwacher Schleier.

je nach den Versuchsbedingungen variabel ist und besonders die schon an anderer Stelle hervorgehobene Gesetzmäßigkeit in der Reaktionsgeschwindigkeit der drei Erdalkalimetalle zeigt. Auch hier weist Barium die kürzesten, Calcium die längsten Reaktionszeiten auf, während Strontium eine Mittelstellung einnimmt. Die vorstehenden drei Tabellen, aus denen sich leicht die einander entsprechenden Versuche herausfinden lassen, geben ein anschauliches Bild davon.

Eine interessante Abweichung des Calciums von den beiden anderen Erdalkalimetallen läßt Tabelle XXII erkennen. Während nämlich bei letzteren mit wachsender Entfärbungszeit auch die Zeit bis zum ersten Auftreten der Trübung zunimmt, zeigt sich beim Calcium eine Abnahme. Daß eine solche Erscheinung zu beobachten ist, gilt mir als ein neuer Grund gegen die Annahme einer Alterung der gebildeten Karbonate als Ursache der langsamen Entfärbung, wie eine derartige Annahme es ja auch unerklärt lassen würde, daß getrocknetes, vollständig kristallinisches Erdalkalikarbonat, das doch sicher den höchsten Grad der Alterung erreicht hat, trotzdem in wässeriger Suspension mit Phenolphtalein eine Rotfärbung ergibt.

Da bei den in diesem Abschnitt behandelten Versuchen

absolut neutrale Reaktion der angewandten Chloride Voraussetzung ist, wurde hierauf besondere Sorgfalt verwendet.

Nach Möglichkeit wurden die Kahlbaumschen Präparate: „pro analysi, mit Garantieschein" benutzt, im übrigen wurden die Substanzen durch Umkristallisieren auf den erforderlichen Reinheitsgrad gebracht. Eine genaue Prüfung auf neutrale Reaktion fand natürlich in allen Fällen statt. Da das Kahlbaumsche Calciumchlorid gegen Phenolphtalein schwach sauer reagierte, wurde seine Lösung mit einigen Tropfen $\frac{n}{100}$-Kalkwasser neutralisiert.

Die in den Tabellen XX bis XXII angegebenen Versuche erwiesen sich mannigfachen Variationen zugänglich. So wurde z. B. die Menge des Natriumkarbonats abgeändert, während das Gesamtvolumen und die Menge des Erdalkalichlorids konstant gehalten wurde. Um die Zahl der Tabellen nicht unnötig zu vergrößern, möge hier als Beispiel die des Bariumchlorids folgen, Strontium und Calcium verhalten sich ganz analog.

Tabelle XXIII.

Jeder Versuch + 0,15 ccm Phenolphthalein. Temp. 17°.

	Na_2CO_3 m-0,10	$+ H_2O$	BaCl m-0,5	$+ H_2O$	Zeit bis Trübung	Zeit bis Entfärbung	Niederschlag
	ccm		ccm				
1.	1,0	59	5,0	55	10 Sek.	115 Sek.	Schleier, dann feinkörnig
2.	2,0	58	5,0	55	5 „	58 „	Schleier, dann feinflockig
3.	3,0	57	5,0	55	3 „	49 „	
4.	4,0	56	5,0	55	2 „	27 „	Milchig, dann feinflockig
5.	5,0	55	5,0	55	sofort	15 „	
6.	10,0	50	5,0	55	„	8 „	
7.	20,0	40	5,0	55	„	5 „	
8.	25,0	35	5,0	55	„	konst. rot	

Mit steigender Temperatur werden die Reaktionszeiten beträchtlich verkürzt, und zwar weist hierin das Barium einen Unterschied gegen die beiden anderen Erdalkalimetalle auf.

Während nämlich bei letzteren die Beschleunigung mit der Temperatur gleichen Schritt hält, zeigt sich beim Barium ein Gebiet konstanter Reaktionszeit in der Gegend der Zimmertemperatur.

Tabelle XXIV.

Jeder Versuch + 0,15 ccm Phenolphthalein. Wirkung von Na_2CO_3 auf $BaCl_2$ bei steigender Temperatur.

	Na_2CO_3 m-0,1	$+ H_2O$	BaCl m-0,5	$+ H_2O$	Temp.	Zeit bis Trübung	Zeit bis Entfärbung
	ccm		ccm				
1.	2,0	58	5,0	55	11°	4 Sek.	59 Sek.
2.	2,0	58	5,0	55	16°	3 „	58 „
3.	2,0	58	5,0	55	24°	3 „	59 „
4.	2,0	58	5,0	55	35°	sofort	20 „
5.	2,0	58	5,0	55	43°	„	9 „
6.	2,0	58	5,0	55	50°	„	5 „

Niederschlag: 1—3: Schleier, dann feinkörnig,
4—6: milchig, dann flockig.

Tabelle XXV.

Jeder Versuch + 0,15 ccm Phenolphthalein. Wirkung von Na_2CO_3 auf $SrCl_2$ bei steigender Temperatur.

	Na_2CO_3 m-0,1	$+ H_2O$	$SrCl_2$ m-0,5	$+ H_2O$	Temp.	Zeit bis Trübung	Zeit bis Entfärbung
	ccm		ccm				
1.	5,0	55	5,0	55	10°	3 Sek.	174 Sek.
2.	5,0	55	5,0	55	20°	3 „	97 „
3.	5,0	55	5,0	55	50°	sofort	23 „
4.	5,0	55	5,0	55	65°	„	12 „

Niederschlag: 1—2: schleimig, dann feinkörnig,
3—4: schleimig, dann feinflockig.

An Fremdsubstanzen wurden Chlornatrium und Alkohol in das System eingeführt. Die hierbei beobachteten Erscheinungen glichen vollständig den bei der Reaktion zwischen

Kohlendioxyd und Basen auftretenden, was immerhin für die Konstruktion eines Zusammenhanges von Wichtigkeit ist.

Auch hier wird die Entfärbung des Reaktionsgemisches durch die Gegenwart größerer Mengen von Chlornatrium verzögert, durch Alkohol beschleunigt. Als Beispiel der ersteren Erscheinung diene die Tabelle des Bariums, als Beispiel der letzteren die des Calciums.

Tabelle XXVI.

Jeder Versuch + 0,15 ccm Phenolphthalein. Wirkung von Na_2CO_3 auf $BaCl_2$ bei Gegenwart von NaCl. Temp. 20°.

	Na_2CO_3 m-0,1	+ H_2O	+ NaCl m-1,0	$BaCl_2$ m-0,5	+ H_2O	+ NaCl m-1,0	Zeit bis Trübung	Zeit bis Entfärbung
	ccm			ccm				
1.	5,0	55	—	5,0	55	—	sofort	13 Sek.
2.	5,0	50	5	5,0	50	5	3 Sek.	22 „
3.	5,0	35	20	5,0	35	20	6 „	59 „
4.	5,0	5	50	5,0	5	50	8 „	122 „

Niederschlag: milchig, dann flockig.

Tabelle XXVII.

Jeder Versuch + 0,15 ccm Phenolphthalein. Wirkung von Na_2CO_3 auf Ca_2Cl bei Gegenwart von Alkohol. Temp. 22°.

	Na_2CO_3 m-0,1	+ H_2O	+ Alk.	$CaCl_2$ m-1,0	+ H_2O	+ Alk.	Zeit bis Trübung	Zeit bis Entfärbung
	ccm			ccm				
1.	5,0	55	—	10,0	55	—	15 Sek.	21½ Min.
2.	5,0	53	2	10,0	53	2	sofort	13 Min.
3.	5,0	50	5	10,0	50	5	„	12 „
4.	5,0	45	10	10,0	45	10	„	sofort
5.	5,0	35	20	10,0	35	20	„	„

Niederschlag: 1: Schleier, dann feinkörnig.
2: schleimig, dann flockig,
3—5: Grobflockig.

Wurde dem Reaktionsgemisch von Natriumkarbonat und Bariumchlorid bei Gegenwart von Phenolphtalein tropfenweise $\frac{n}{10}$-Barytwasser zugesetzt, so trat bei Zugabe nach Ablauf der Reaktion momentan Rotfärbung ein, bei vorhergehendem Zusatz blieb der gleiche Farbton dauernd bestehen. Die freie Base wird also in ihren Wirkungen durch das Bariumchlorid nicht beeinträchtigt, ebenso wie ich durch Versuche feststellen konnte, daß Chlornatrium ohne jeden Einfluß auf die Farbintensität einer mit Phenolphtalein versetzten Natronlauge ist, selbst wenn die Konzentration der letzteren nur $\frac{n}{50\,000}$ beträgt.

Versuche über die Reaktion zwischen Natriumkarbonat und andern Metallchloriden.

Für weitere Untersuchungen kamen naturgemäß nur solche Metalle in Frage, die mit den Erdalkalien die Eigenschaft teilen, unlösliche Karbonate zu bilden. Da ferner die Reaktion vermittelst eines Farbindikators verfolgt werden sollte, so mußten sie in ihren Verbindungen frei von jeder Eigenfarbe sein. Diesen Bedingungen genügte z. B. das Quecksilber nicht, weder in der einwertigen noch in der zweiwertigen Form; dagegen erweisen sich Magnesium, Zink, Kadmium, Blei und auch Silber als verwendbar.

Wie die Versuche ergaben, nimmt unter diesen Elementen das Magnesium eine Sonderstellung ein, indem es nicht gelingt, eine mit Phenolphtalein angefärbte Sodalösung durch Magnesiumchlorid zur Entfärbung zu bringen, selbst wenn letzteres im 1500fachen Äquivalent in dem System vorhanden ist. Im Gegensatz hierzu erfolgt die Entfärbung beim Zink, Kadmium, Blei und Silber unter Versuchsbedingungen, die denen der Erdalkalien entsprechen, stets momentan, und auch weitgehende Abänderungen ließen in keinem Falle eine Zeitreaktion erkennen. Beim Silber und Blei mußte selbstverständlich an Stelle des Chlorides eine Nitratlösung angewandt werden.

Beim Aluminium zeigten sich, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist, innerhalb eines engen Konzentrationsgebietes Zeitreaktionen, doch spielt hier sicher die saure Reaktion des Aluminiumchlorids eine Rolle, wodurch die Versuche unter das Gebiet der mit freiem Kohlendioxyd angestellten fallen.

Tabelle XXVIII.

Jeder Versuch + 0,075 ccm Phenolphthalein. Wirkung von Na_2CO_3 auf $AlCl_3$. Temp. 17°.

	Na_2CO_3 m-0,1	$+ H_2O$	$AlCl_3$ m-0,02	$+ H_2O$	Zeit bis Entfärbung
	ccm		ccm		
1.	5,0	60	5,0	100	Dauernd rot
2.	5,0	60	6,0	100	„ „
3.	5,0	60	6,5	100	30 Sek.
4.	5,0	60	7,0	100	4 „
5.	5,0	60	8,0	100	Sofort.

Läßt man also das Aluminium außer Betracht, so ergibt sich für die anderen Elemente eine charakteristische Reihenfolge, welche auch die Erdalkalien mit umfaßt:

Mg, Ca, Sr, Ba, (Zn, Cd, Pb, Ag).

In dieser Reihe bewirkt das erste Glied überhaupt keine Entfärbung. Dann folgen die Erdalkalien mit stufenweise abnehmenden Reaktionszeiten, und diesen schließen sich die übrigen genannten Elemente an, bei denen die Entfärbung momentan erfolgt.

Aus den beschriebenen Erscheinungen geht hervor, daß bei den Zeitreaktionen des Natriumkarbonats die Natur der zweiten Komponente von ausschlaggebender Bedeutung ist. Für eine weitergehende Aufklärung haben sich freilich Handhaben einstweilen noch nicht finden lassen, zumal das Verhalten des Calciums (Tabelle XXII) es doch als sehr fraglich erscheinen läßt, ob man in der Bildung der Niederschläge bzw. deren Kolloidzustand die Ursachen dieser Zeitreaktion suchen darf.

Versuche über die Ersetzbarkeit des Natriumkarbonats durch andere basische Substanzen.

Als nächstliegender Ersatz des Natriumkarbonats kam für meine Versuche das Natriumbikarbonat in Frage, das aber, soweit es sich um die Verfolgung der Reaktion mit Hilfe von Phenolphtalein handelt, der Beobachtung außerordentliche Schwierigkeiten entgegensetzt. Wie aus der Alkalimetrie allgemein bekannt ist, genügt bereits eine gewisse Menge Chlornatrium, um die Färbung einer Bikarbonatlösung mit dem Indikator völlig zum Verschwinden zu bringen. In noch höherem Maße ist dies aus leicht begreiflichen Gründen beim Zusatz von Erdalkalisalzen der Fall. Da nämlich das bei der Umsetzung entstehende Erdalkalibikarbonat alsbald unter Karbonatabscheidung zu zerfallen beginnt, so tritt in dem System freie Kohlensäure auf, die die an sich schon geringe Rotfärbung so prompt verschwinden läßt, daß es mir nicht gelungen ist, hierbei irgendwelche Zeitreaktionen zu entdecken. Auch die Entfärbung der Bikarbonatlösung mittels Chlornatrium erfolgt meinen Beobachtungen zufolge momentan.

Bringt man nun aber, etwa um die Rotfärbung des Phenolphtaleins zu verstärken, zugleich mit dem Erdalkalichlorid Erdalkalihydroxyd in das System, so erreicht man, allerdings auf einem etwas komplizierten Umwege, wieder dieselben Versuchsbedingungen, wie bei der Verwendung von Soda, und demzufolge treten dann auch die Zeitreaktionen wieder auf.

Reines Erdalkali- oder Alkalihydroxyd zeigt in seiner Einwirkung auf Alkalibikarbonat und Phenolphtalein vollständig die zu erwartenden Erscheinungen, gleichgültig, ob Fällungen auftreten oder nicht, immer weist die Flüssigkeit eine beständige Rotfärbung auf.

Besser als die Entfärbungszeiten waren bei den Bikarbonatversuchen die Zeiten bis zum Beginn der Fällung zu beobachten. Diese stellen sich als eine Kombination aus denen der einfachen Karbonatreaktion und denen des Zerfalls des zunächst gebildeten Bikarbonats dar, wodurch sie im Verhältnis zur Konzentration sehr lang werden. Um so interessanter ist es, daß

sich die erwähnte Reihenfolge auch hier zeigt. Die angewandten Substanzmengen betrugen bei jedem Versuche:

50 ccm Natriumbikarbonatlösung $\frac{m}{10}$ + 25 ccm einer $\frac{m}{10}$ -Lösung des betreffenden Metallchlorides.

Tabelle XXIX.

	Chlorid	Zeit bis Trübung	Niederschlag
1.	$MgCl_2$	∞	Bleibt klar
2.	$CaCl_2$	1 Min.	Schleim, dann sehr feinkörnig
3.	$SrCl_2$	25 Sek.	Feinkörnig
4.	$BaCl_2$	5 ,,	Schleimig, dann flockig.
5.	$ZnCl_2$	2 ,,	Milchig, dann flockig.

Die Verwendung von Natriumhydroxyd an Stelle von Karbonat kam natürlich nur solchen Metallen gegenüber in Frage, die unlösliche Oxyde bzw. Hydroxyde bilden, so daß also die Erdalkalien von vornherein ausschieden. Da ferner das Silberoxyd stark gefärbt ist, so blieben für die Versuche nur Zink und Kadmium übrig.

Die Chloride dieser beiden Elemente sind imstande eine gewisse Menge mit Phenolphtalein angefärbter Natronlauge zu entfärben, doch verlief diese Entfärbung stets momentan bis zu dem Schwellenwert, von dem ab die Rotfärbung dauernd bestehen bleibt.

Die gleichen negativen Resultate ergaben sich bei dem Ersatz der Soda durch Borax. Quecksilber konnte auch hier nicht geprüft werden wegen der intensiven Eigenfarbe der entstehenden Verbindungen.

Es wurden also untersucht: Calcium, Zink, Kadmium und Silber, von denen das Chlorid des ersteren selbst bei einem 100fachen Überschuß die mit Phenolphtalein versetzte Boraxlösung nicht entfärbte. Dagegen war bei den anderen drei Elementen gut zu beobachten, daß die Entfärbung oberhalb des Schwellenwertes überall momentan vor sich geht, unterhalb aber die Rotfärbung durchaus beständig ist.

Überblickt man nun das Gesamtresultat der in diesem Abschnitt angeführten Untersuchungen, so ergibt sich, daß Zeitreaktionen einerseits bei der Umsetzung des freien Kohlendioxydes mit Basen, andererseits bei der Reaktion zwischen löslichen Karbonaten und solchen Metallchloriden, welche unlösliche Karbonate bilden, zu beobachten sind.

Von Interesse wäre es nun, wenn es gelänge, die beiden bisher unabhängig dastehenden Erscheinungen von langsamen Neutralisationsvorgängen unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt zusammenzufassen, d. h. eine beiden zugrunde liegende Reaktion aufzufinden. Ein solcher Zusammenhang würde u. a. dann gegeben sein, wenn der Nachweis gelänge, daß bei der Reaktion zwischen Alkalikarbonat und Erdalkalichlorid intermediär freie Kohlensäure auftritt.

Untersuchungen über die Entfernbarkeit von Kohlendioxyd aus Reaktionsmischungen von Soda und Erdalkalichlorid.

Von dem vorerwähnten Gedanken ausgehend habe ich nun versucht, einem in langsamer Umsetzung befindlichen System dadurch Kohlendioxyd zu entziehen, daß während des Ablaufs der Reaktion ein kräftiger Strom eines neutralen Gases hindurchgeleitet wurde.

Nun hat freilich Küster[1]) gezeigt, daß beim Kochen auch schon eine reine Sodalösung beträchtliche Mengen Kohlendioxyd abgeben kann, indessen glaube ich, daß seine Versuchsbedingungen, namentlich was die Temperatur angeht, so weit von den meinen abweichen, daß bei mir eine Störung durch die freiwillige Abgabe von Kohlendioxyd aus der Soda nicht zu befürchten war.

Der langen Reaktionszeit wegen schien für diesen Zweck das Calciumchlorid besonders geeignet, und so wurde denn der Versuch in folgender Weise ausgeführt:

Ein Sauerstoffstrom aus einer Bombe wurde durch kon-

[1]) Küster u. Grüters, Ber. 36, 748 (1903).

zentrierte Kalilauge, zwei große Natronkalkrohre und eine Watteschicht von etwa 15 cm Länge gereinigt und vermittelst eines Verteilungsrohres in einen mit frischdestilliertem Wasser gefüllten, zwei Liter fassenden Erlenmeyerkolben geleitet, der seinerseits mit einem Pettenkoferschen Absorptionsapparat in Verbindung stand. Dieser war mit $\frac{n}{10}$-Barytwasser beschickt und wurde an seinem freien Ende durch ein Natronkalkrohr geschützt.

Durch längeres Hindurchleiten, während dessen das Barytwasser völlig klar blieb, überzeugte ich mich, daß die Apparatur frei von Kohlendioxyd war und stellte nun mit Hilfe des so geprüften Wassers in dem Kolben eine Reaktionsmischung aus Calciumchlorid und Natriumkarbonat, in den bei Versuch 3 in Tabelle XXII angegebenen Verhältnissen her. Ich wandte dabei die 15fache Menge an, so daß der Kolben 1800 ccm Flüssigkeit enthielt.

Nun begann der eigentliche Versuch, indem während des etwa 30 Minuten dauernden Ablaufs der Reaktion in der vorerwähnten Weise Sauerstoff hindurchgeleitet wurde. Aber auch hier trat eine Trübung des vorgelegten Barytwassers nicht ein.

Zur Kontrolle wurden nun der Reaktionsflüssigkeit 2 ccm $\frac{n}{50}$-Kohlendioxydwasser zugesetzt, worauf bei weiterem Einleiten von Sauerstoff in der Vorlage alsbald eine intensive Trübung sichtbar wurde.

Es ist also anzunehmen, daß die Menge des bei der Reaktion zwischen Soda- und Chlorcalciumlösung entstandenen freien Kohlendioxydes entweder sehr klein ist, oder daß der zeitliche Reaktionsverlauf zwischen Natriumkarbonat- und Calciumchloridlösung überhaupt nicht von dem Auftreten freier Kohlensäure abhängt.

Untersuchungen über die Zeitreaktionen bei der Zersetzung des Berlinerblaus durch Alkali und Erdalkali.

K. A. Hofmann[1]) hat die Verschiedenheit der Zeit, welche eine Lösung von Berlinerblau gebraucht, um durch Ammoniak entfärbt zu werden, zur Kennzeichnung seiner auf verschiedenen Wegen gewonnenen Blaupräparate benutzt. Systematisch ist dieser Vorgang dann von Vorländer[2]) untersucht worden, der auch die analytisch wichtige Zeitreaktion bei der Bildung des Berlinerblaus aus Ferrocyanwasserstoff und Ferrisalz bzw. Ferrihydroxyd aufgefunden hat.[3])

Meine Untersuchungen bilden eine Fortsetzung dieser Arbeiten und hatten vor allem den Zweck, die Beobachtungen über den Einfluß von Neutralsalzen auf die Geschwindigkeit der Zerlegung des Berlinerblaus durch Alkalien und Erdalkalien weiterzuführen.

Eine grundsätzliche Schwierigkeit bei allen Versuchen, die vom fertigen Berlinerblau ausgehen, bildet das verschiedene Verhalten der einzelnen Präparate je nach ihrer Herkunft und Darstellungsweise. K. A. Hofmann[4]) hat die verschiedenen Produkte einer eingehenden Untersuchung unterzogen und für jedes eine Formel aufgestellt, die in Übereinstimmung mit den betreffenden chemischen Eigenschaften steht. In neuerer Zeit kommt hierzu die von Vorländer[5]) vertretene Ansicht, daß bei der Bildung des Berlinerblaus die Adsorption der Ferrocyanwasserstoffsäure an das Ferrisol von Bedeutung ist.

Ein Teil der älteren Formeln für das Berlinerblau dürfte lediglich der Ausdruck sein für ein zufälliges Adsorptionsgleichgewicht, nicht für einheitliche chemische Verbindungen.

Für die folgenden Versuche bediente ich mich eines käuflichen Produktes, das sich als hinreichend rein erwies.

Bei der Zerlegung dieses Berlinerblaus durch die Hydroxyde der drei Erdalkalimetalle traten ähnliche Gesetzmäßigkeiten

---

[1]) Ann. 337, 8 (1904); 340, 267 (1905).
[2]) Ber. 46, 1612 (1913). — [3]) Ber. 46, 181 (1913).
[4]) a. a. O. — [5]) Ber. 46, 1615 (1913).

auf wie bei der Reaktion mit Kohlendioxydlösung, insofern Barytwasser sehr viel schneller reagiert als Kalkwasser, während Strontian zwischen beiden steht.

Tabelle XXX.

Temp. 20°.

10 ccm Berlinerblau-Lösung 0,5 : 1000 + 50 ccm H_2O gebrauchten zur Entfärbung:

1.	Mit 20,00 ccm	$Ba(OH)_2$ n-0,01285 + 50,00 ccm	H_2O:	33 Sek.	äquivalent
2.	„ 20,15 „	$Sr(OH)_2$ n-0,01276 + 49,85 „	H_2O:	127 „	
3.	„ 18,86 „	$Ca(OH)_2$ n-0,01363 + 51,14 „	H_2O:	270 „	
4.	„ 40,00 „	$Ba(OH)_2$ n-0,01285 + 30,00 „	H_2O:	30 „	äquivalent
5.	„ 40,30 „	$Sr(OH)_2$ n-0,01276 + 29,70 „	H_2O:	117 „	
6.	„ 37,72 „	$Ca(OH)_2$ n-0,01363 + 32,28 „	H_2O:	260 „	

Versuche über den Einfluß von Neutralsalz auf die Zerlegung des Berlinerblaus durch NaOH.

Versetzt man eine Berlinerblaulösung mit Chlornatrium, so erfolgt wie bei vielen Kolloiden eine Ausflockung, sobald die Salzkonzentration einen bestimmten Wert übersteigt. Diese Ausflockung geht schließlich so weit, daß sich die gesamte Menge in Form eines Niederschlags unter einer farblosen Flüssigkeit ansammelt.

Diese Erscheinung führt dazu, bei der Zugabe von Neutralsalz zu der Reaktion zwischen Berlinerblau und Alkali zwei verschiedene Ausführungsformen zu unterscheiden. Man kann nämlich das Neutralsalz vor dem Zusammenbringen von Blau und Alkali entweder dem ersteren oder dem letzteren beigeben und hat je nachdem eine verschiedene Wirkung zu erwarten. Befindet sich das Neutralsalz beim Alkali („1. Verfahren"), so kann die koagulierende Wirkung des Salzes nicht vor der Zersetzungsreaktion des Alkalis einsetzen. Gibt man aber das Salz zum Berlinerblau („2. Verfahren"), so kann die Koagulation je nach der Zeit, welche bis zum Zusammenbringen mit der Base vergeht, einen verschieden hohen Wert erreichen.

Wie aus den folgenden Tabellen hervorgeht, besteht tatsächlich ein merkbarer Unterschied zwischen den beiden Verfahren.

Die Untersuchungen wurden in der Weise ausgeführt, daß zunächst ein Versuch ohne, dann ein solcher mit Neutralsalz nach dem 1. Verfahren angestellt wurde, wobei sich bei der Verwendung von Chlornatrium die von Vorländer beobachtete Beschleunigung der Zersetzungsreaktion zeigte. Dann wurde unter Innehaltung der gegenseitigen Mengenverhältnisse ein größeres Quantum Berlinerblaulösung mit Chlornatrium versetzt und von dieser Flüssigkeit in bestimmten Zeitabständen eine Probe abpipettiert. Diese Proben wurden mit der gleichen Menge Natronlauge, wie in den Vorversuchen zusammengebracht. Die Reaktionszeit wurde nun mittels Stoppuhr bestimmt und außerdem die Zeit von der Zugabe des NaCl bis zur Entnahme der jeweiligen Probe.

Tabelle XXXI.

Wirkung von NaOH auf Berlinerblau bei Gegenwart von NaCl. Das Gesamtvolumen bei jedem Versuche: 80 ccm. Wasser ist nicht besonders verzeichnet. Temp. 19°.

	Dauer der Wirkung von NaCl auf Berliner-blau	Berliner-blau 0,053 : 1000	NaCl n-1,0	NaOH n-0,10	Verfahren	Zeit bis Ent-färbung	
		ccm	ccm	ccm			
1.	—	25	—	10	—	150 Sek.	Ohne NaCl
2.	—	25	10	10	1.	25 ,,	
3.	1 Min.	25	10	10	2.	41 ,,	Während dieser Versuche erfolgte durch das NaCl keine Änderung oder Sedimentierung der Berliner-blaulösung
4.	10 ,,	25	10	10	2.	43 ,,	
5.	20 ,,	25	10	10	2.	43 ,,	
6.	30 ,,	25	10	10	2.	42 ,,	
7.	50 ,,	25	10	10	2.	43 ,,	
8.	60 ,,	25	10	10	2.	41 ,,	
9.	130 ,,	25	10	10	2.	44 ,,	
10.	19 Std.	25	10	10	2.	41 ,,	

In obiger Tabelle ergibt sich aus einem Vergleich von Versuch 1 und 2 die Beschleunigung der Reaktion durch das Chlornatrium, aus einem Vergleich von Versuch 2 mit den folgenden

der Unterschied der beiden Mischungsverfahren. Daß die Zeit beim zweiten Verfahren durchweg länger ist als beim ersten, hat wohl seinen Grund darin, daß das Chlornatrium beim zweiten Verfahren Zeit hat, das Berlinerblau — vielleicht durch Adsorption — in eine weniger reaktionsfähige Form überzuführen. Diese Umwandlung ist bereits nach einer Minute[1]) vollständig, was daraus hervorgeht, daß weiterhin die Zersetzungszeit, abgesehen von den unvermeidlichen Fehlern, konstant ist: Mittelwert = 42 Sekunden.

Tabelle XXXII.

Gesamtvolumen bei jedem Versuche: 80 ccm. Wasser ist nicht besonders verzeichnet. Temp. 19°.

	Dauer der Wirkung von NaCl auf Berlinerblau	Berlinerblau 0,053 : 1000	NaCl n-5,0	NaOH n-0,1	Verfahren	Zeit bis Entfärbung	
		ccm	ccm	ccm			
1.	—	25	—	10	—	150 Sek.	Ohne NaCl
2.	—	25	10	10	1.	12 „	
3.	1 Min.	25	10	10	2.	32 „	Berlinerblaulösung sieht während dieser Zeit unverändert aus.
4.	11 „	25	10	10	2.	31 „	
5.	31 „	25	10	10	2.	34 „	
6.	61 „	25	10	10	2.	34 „	
7.	101 „	25	10	10	2.	33 „	
8.	19 Std.	25	10	10	2.	31 „	Die Berlinerblaulösung ist fast vollständig ausgeflockt.

Der eigentliche Zweck dieser Versuche, den Einfluß der fortschreitenden Koagulation auf die Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen, wurde nicht erreicht, da eine sichtbare Koagulation gar nicht stattfand. Ich führte dies auf eine zu geringe Konzentration des Chlornatriums zurück und wiederholte des-

[1]) Diese 1 Minute vergeht für die Arbeit des Probenehmens, des Einfüllens und Mischens.

halb die Versuche mit einer fünffach normalen Chlornatriumlösung, wobei natürlich auch die Gesamtbeschleunigung einen höheren Wert erreicht. Die Ergebnisse sind in Tabelle XXXII zusammengestellt.

Bemerkenswert ist bei diesen Ergebnissen, daß das ausgeflockte Berlinerblau (Versuch 8) ebenso rasch zersetzt wird als das Hydrosol der Versuche 3 –7. Durch Umschütteln verteilt es sich vollständig in der Flüssigkeit, die so durchaus ihr früheres Aussehen wiedergewinnt. Nach weiteren 20 Stunden ist der Farbstoff wiederum ausgefallen, und man kann die Homogenisierung von neuem vornehmen.

Es liegt also in diesem Falle eine reversible Koagulation vor, die von der irreversiblen wohl zu unterscheiden ist. Die letztere tritt z. B. beim Arsentrisulfid ein, wo es nicht gelingt, die durch Chlornatrium hervorgerufene Ausflockung durch Umschütteln zum Verschwinden zu bringen.

Den Zustand der reversiblen Koagulation hat schon K. A. Hofmann[1]) bei einem seiner Präparate beobachtet, das er „beständiges lösliches Berliner Blau" nennt.

Wesentlich verschieden vom Natriumchlorid ist in seiner Wirkung das Natriumacetat. Während ersteres die Reaktion beschleunigt, verzögert -letzteres dieselbe, und gleichzeitig verschwindet der beim Chlorid so gut sichtbare Unterschied zwischen den beiden Mischungsverfahren fast völlig. Dabei ist außer dem das Verhältnis umgekehrt, denn das zweite Verfahren bewirkt hier eine raschere Reaktion als das erste: Vergleiche Versuch 2 und 3 in Tabelle XXXIII.

Die bei Versuch 7 verzeichnete beträchtliche Verkürzung der Reaktionszeit nach langer Einwirkung des Natriumacetates beruht darauf, daß sich dieses dem Berlinerblau gegenüber chemisch keineswegs so indifferent verhält wie etwa das Chlornatrium. Die beim Natriumacetat durch die Hydrolyse hervorgerufene schwache Alkalität genügt bereits, um selbständig eine, wenn auch langsame Zersetzung des Berlinerblaus zu bewirken. Läßt man nämlich eine verdünnte Lösung des letzteren

[1]) a. a. O.

Tabelle XXXIII.

Wirkung von NaOH auf Berlinerblau bei Gegenwart von Natriumacetat. Gesamtvolumen eines jeden Versuchs = 65 ccm. Wasser nicht besonders verzeichnet. Temp. 17°.

	Dauer der Wirkung des Na-ac. auf Berliner-blau	Berliner-blau 0,25 : 1000	Na-ac. n-2,0	NaOH n-0,10	Verfahren	Zeit bis Ent-färbung	
		ccm	ccm	ccm			
1.	—	5	—	20	—	75 Sek.	Ohne Na-acetat
2.	—	5	20	20	1.	95 „	
3.	2 Min.	5	20	20	2.	90 „	Berlinerblau-lösung unver-ändert
4.	12 „	5	20	20	2.	92 „	
5.	22 „	5	20	20	2.	90 „	
6.	82 „	5	20	20	2.	88 „	
7.	17 Std.	5	20	20	2.	55 „	Berlinerblau vollständig ausgeflockt. Beim Um-schütteln trübe Suspension.

einige Tage mit einem Überschuß von Acetat stehen, so nimmt sie einen ähnlichen Farbton an, als wäre sie der Einwirkung von Natronlauge ausgesetzt gewesen. Wir haben in diesem Umstande wohl auch die Ursache dafür zu suchen, daß das zweite Verfahren durchweg kürzere Reaktionszeiten ergibt als das erste.

Gar keine koagulierende Wirkung, selbst in gesättigten Lösungen, übt Harnstoff auf das Berlinerblau aus. Trotzdem aber verzögert seine Gegenwart die Reaktion mit Natronlauge merklich, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht:

Je 3 ccm Berlinerblaulösung 0,5 : 1000 + 25 ccm H_2O ergaben mit:

1. 15 ccm NaOH n-0,1 + 25 ccm H_2O . . . . . 1½ Min.
2. 15 „ NaOH n-0,1 + 25 „ $CO(NH_2)_2$ m-1,0 . . . 4 Min.
3. 15 „ Na(OH) n-0,1 + 25 „ $CO(NH_2)_2$ m-5,0 . . . 6½ Min.

Wegen sehr langen Endlaufs ließen sich die Zeiten nicht genauer angeben. Die Temperatur betrug bei allen Versuchen 16°.

Anscheinend liegt hier ein typischer Fall von Schutzwirkung durch Adsorption vor.

Versuche über die Zerlegung des Berlinerblaus durch Erdalkalihydroxyd bei Gegenwart seines Chlorides.

Vergleicht man die Zersetzung des Berlinerblaus durch Alkali- und durch Erdalkalihydroxyd in Gegenwart ihrer Neutralsalze, so fällt als beachtenswert sofort der verschiedenartige Einfluß auf, den letztere auf die Dauer der Reaktion haben. Während Chlornatrium die Zersetzung des Farbstoffs durch Natronlauge beschleunigte, wurden Kalk- und Barytwasser durch die betreffenden Chloride im allgemeinen geschwächt, die Reaktion wurde also verlangsamt.[1])

Tabelle XXXIV.

Wirkung von $Ba(OH)_2$ auf Berlinerblau bei Gegenwart von $BaCl_2$. Gesamtvolumen eines jeden Versuchs: 107 ccm. Wasser nicht besonders angegeben. Temp. 19°.

	Berlinerblau 0,5 : 1000	$BaCl_2$-Lös. spez. Gew. = 1,183	$Ba(OH)_2$ n-0,1274	Zeit bis Entfärbung		
	ccm	ccm	ccm			
1.	5	—	2	19 Sek.		Ohne $BaCl_2$
2.	5	—	3	12 ,,		
3.	5	—	4	7 ,,		
4.	5	—	5	6 ,,		
				1. Verfahren	2. Verfahren	
5. 6.	5	10	2	22 Sek.	35 Sek.	
7. 8.	5	10	3	21 ,,	31 ,,	
9. 10.	5	10	4	21 ,,	30 ,,	
11. 12.	5	10	5	22 ,,	32 ,,	

[1]) Über eine Ausnahme s. u.

Die Gegenwart des Neutralsalzes verzögert hier nicht nur die Reaktion, sondern macht auch das Berlinerblau bis zu einem gewissen Grade unempfindlich gegen die Erhöhung der Barytkonzentration. Der Zeitunterschied zwischen den beiden Mischungsverfahren beträgt durchschnittlich 10 Sekunden.

Noch auffälliger wird diese Verschiedenheit, wenn man unter Konstanthaltung aller übrigen Faktoren die Menge des Berlinerblaus wachsen läßt. In diesem Falle zeigt sich in der neutralsalzfreien ebenso wie in der nach dem ersten Verfahren mit $BaCl_2$ gemischten Lösung kaum eine Änderung der Reaktionszeiten, dagegen weisen diese beim zweiten Verfahren zunächst einen beträchtlich höheren Wert als beim ersten Verfahren auf, der aber mit steigender Berlinerblaumenge bis zu dem des ersten Verfahrens sinkt.

Diese eigentümliche Erscheinung beruht wohl darauf, daß die ja konstant gehaltene Bariumchloridkonzentration die wachsende Menge des Berlinerblaus immer weniger zu schützen vermag.

Tabelle XXXV.

Gesamtvolumen wie in Tabelle V.
Temp. 16°.

	Berliner-blau 0,5 : 1000	$BaCl_2$-Lös. spez. Gew. = 1,183	$Ba(OH)_2$ n-0,1274	Zeit bis Entfärbung		
	ccm	ccm	ccm			
1.	5	—	2,0	20 Sek.		Ohne $BaCl_2$
2.	10	—	2,0	19 „		
3.	15	—	2,0	18 „		
4.	30	—	2,0	19 „		
				1. Verfahren	2. Verfahren	
5. 6.	5	10	2,0	22 Sek.	32 Sek.	
7. 8.	10	10	2,0	23 „	29 „	
9. 10.	15	10	2,0	21 „	24 „	
11. 12.	30	10	2,0	20 „	20 „	

Nicht unter allen Umständen wirkt Bariumchlorid verzögernd auf die Zersetzung des Berlinerblaus durch Baryt-

wasser ein; bei einer gewissen, ziemlich niedrigen Konzentration findet im Gegenteil eine Beschleunigung statt. Steigert man nun die Menge des Bariumchlorids kontinuierlich, so gelangt man zu einem Punkte, wo das Salz gar keine Wirkung ausübt, und bei weiterer Steigerung zeigt sich die für Barium normale Verzögerung.

Wenn nun an dem erwähnten Punkte das Bariumchlorid tatsächlich keine Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, so war anzunehmen, daß in diesem Falle auch die beiden Mischungsverfahren untereinander keine Abweichung aufweisen würden. Wie aus einem Vergleich der Versuche 4 und 5 in nachstehender Tabelle hervorgeht, wurde diese Vermutung durch die Tatsache vollkommen bestätigt.

Tabelle XXXVI.

Einfluß wachsender Mengen von $BaCl_2$ auf die Reaktion zwischen $Ba(OH)_2$ und Berlinerblau.
Gesamtvolumen eines jeden Versuchs: 125 ccm.

	Berliner-blau 0,5 : 1000	H_2O ccm	$BaCl_2$-Lös. spez. Gew. = 1,183	$Ba(OH)_2$ n-0,01285	Zeit bis Entfärbung		
	ccm	ccm	ccm	ccm			
1.	10	100	—	15	57 Sek.		Ohne $BaCl_2$
					1. Verfahren	2. Verfahren	
2. 3.	10	90	10	15	47 Sek.	53 Sek.	$BaCl_2$ ohne Einfluß
4. 5.	10	80	20	15	57 „	57 „	
6. 7.	10	70	30	15	62 „	67 „	

Sämtliche in Tabelle XXXVI verzeichneten Versuche wurden in der Weise als Parallelversuche ausgeführt, daß jedesmal Versuch 1 mit einem der anderen genau zu gleicher Zeit begonnen wurde, und zwar auch sonst unter ganz gleichen Bedingungen.

Der Zweck dieser Anordnung war, den Verlauf der Reaktionen nebeneinander verfolgen und so die umgesetzten Mengen durch Vergleich der Farbintensität relativ bestimmen zu können.

Im folgenden sei der Versuch 1 mit A, der jedesmalige Vergleichsversuch mit B bezeichnet.

Bei sämtlichen Versuchspaaren zeigte sich, daß B im Augenblicke des Mischens einen dunkleren Farbton annahm als A. Diese Verschiedenheit glich sich jedoch rasch aus, so daß etwa fünf Sekunden nach Beginn beide Flüssigkeiten gleich aussahen. So blieben sie auch bis zur Entfärbung in den Fällen, wo A und B gleiche Reaktionszeiten aufwiesen, also bei den Versuchspaaren (1 und 4) und (1 und 5).

Bei allen anderen Versuchen nahm die zuerst dunklere Färbung von B rasch ab, so daß sie die von A überholte, dann aber verharrte sie lange Zeit in ihrem Zustande, und so war es möglich, daß das anscheinend gleichmäßig abnehmende A entweder nicht allzu spät nach B entfärbt wurde (Versuchspaar (1 und 2): 10 Sekunden, Versuchspaar (1 und 3): 4 Sekunden, oder aber letzteres sogar wieder überholte [Versuchspaare (1 und 6) und (1 und 7)].

An Hand dieser Daten ist es leicht, sich die Vorgänge durch eine graphische Darstellung zu veranschaulichen, indem man die Farbintensität als Ordinate, die Zeit als Abszisse einträgt und den Ablauf der beiden Reaktionen A und B durch zwei Kurven ausdrückt, die sich in der fünften Sekunde treffen, um sich dann entweder zu vereinigen [(1,4) und (1,5)] oder sich zu scheiden (in den anderen Fällen). Wo nun Versuch A doch noch schneller zu Ende läuft als B (1 und 6) und (1 und 7), wird dies durch einen zweiten Schnittpunkt der Kurven angedeutet.

Über die Beeinflussung der Reaktion zwischen Berlinerblau und Kalkwasser durch Calciumchlorid habe ich nur wenige Versuche angestellt, bei denen letzteres stets eine beträchtliche Verzögerung bewirkte. Größeres Interesse dagegen verdient die Beobachtung, daß in einem Falle in neutralsalzfreier Lösung eine Erhöhung der Kalkhydratkonzentration die Zersetzung des Berlinerblaus verlangsamte, während Vorländer[1]) bei seinen

[1]) a. a. O.

Versuchen in diesem Falle eine regelmäßige Verkürzung der Reaktionszeiten erhalten hatte.

In einem konstanten Gesamtvolumen von 130 ccm gebrauchten nämlich 10 ccm Berlinerblaulösung (0,5 : 1000) zur Entfärbung: mit 5 ccm Kalkwasser (n-0,04868) 6 Minuten, dagegen mit 20 ccm desselben Kalkwassers 8¼ Minuten.

Die Ursache dieser Erscheinung liegt wohl darin, daß der Überschuß an Kalkwasser das Berlinerblau zur Ausflockung brachte und so die Reaktion verzögerte.

Die vorstehend beschriebenen Anomalien im Reaktionsverlaufe lassen ebenso wie die Parallelversuche vermuten, daß wir es mit einer recht komplizierten Erscheinung zu tun haben, und um so begründeter ist der Wunsch, einen Weg zu finden, der eine wirklich quantitative Verfolgung der Umsetzung gestattet. Erfolg verspricht hier ein Verfahren, bei welchem das bei der Zersetzung des Berlinerblaus gebildete Ferrocyanalkali durch eine angesäuerte Kupfer- oder Zinksalzlösung von bestimmtem Gehalt gebunden wird. Der Überschuß des Fällungsmittels wird dann bestimmt. Immerhin sind die Versuche noch nicht so weit gediehen, daß sie Resultate ergeben, und so möge denn dieses Gebiet weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Auch an dieser Stelle erfülle ich die angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Vorländer meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für die liebenswürdige Anleitung und Unterstützung, die ich stets bei ihm gefunden habe.

Lebenslauf.

Ich, Walter Heinrich Wilhelm Strube, evangelischen Glaubens, bin geboren am 11. Januar 1890 zu Halle a. d. Saale als Sohn des inzwischen verstorbenen Sanitätsrates Dr. med. August Strube und seiner Gattin Thusnelde geb. Widenmann. Nach der ersten Erziehung im Elternhause besuchte ich in den Jahren 1896—1908 die Franckeschen Stiftungen in Halle, deren Lateinische Hauptschule ich mit dem Zeugnis der Reife verließ. Nach Ableistung meiner Dienstpflicht bei der Kaiserlichen Marine begann ich im SS. 1909 das Studium der Chemie an der Universität Halle, wo ich im SS. 1911 die Verbandsprüfung ablegte. Das folgende Semester verbrachte ich an der Kgl. Technischen Hochschule zu Hannover und kehrte dann nach Halle zurück, um hier meine Doktorarbeit in Angriff zu nehmen, die ich im SS. 1913 beendete. Die mündliche Doktorprüfung bestand ich am 17. Dezember 1913. Seit SS. 1913 versehe ich am Chemischen Institut der Universität Halle die Stelle eines Assistenten der anorganisch-analytischen Abteilung.

Meine Lehrer waren:

in Halle: Bauch, Baumert, Boeke, Dorn, Erdmann, Karsten, Krueger, Luedecke †, Menzer, Schneidewind, Scupin, Tubandt, Vorländer, Wigand.

in Hannover: Behrend, Bodenstein, Decker, Keppeler, Ost, Stille, Wehmer, v. Wiese.

Ihnen allen bin ich zu großem Danke verpflichtet.